

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018865

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-321803
Filing date: 05 November 2004 (05.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 1 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 2 1 8 0 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 3 2 1 8 0 3]

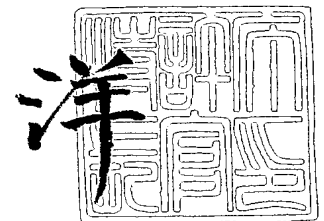
出 願 人 住友化学株式会社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 S11346JP01
【提出日】 平成16年11月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C211/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 大内 一栄
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 小熊 潤
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 上岡 隆宏
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 中園 明子
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 飯村 清寿
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 阿縣 克実
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内
 【氏名】 山田 武
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-414402
 【出願日】 平成15年12月12日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-135499
 【出願日】 平成16年 4月30日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004-301416

【出願日】 平成16年10月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 16,000円

【その他】 なお、平成16年10月1日付けで、氏名（名称）変更届を提出しております。

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

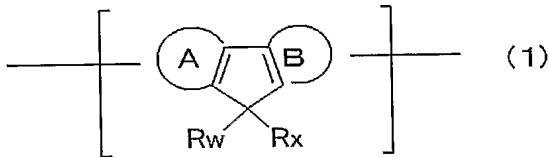
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式 (1) で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物。



〔式中、A 環および B 環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A 環における芳香族炭化水素環と B 環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環であり、2つの結合手はそれぞれ A 環および/または B 環上に存在し、

R_w および R_x はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、R_w と R_x はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【請求項 2】

ポリスチレン換算の重量平均分子量が 5×10^4 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】

ポリスチレン換算の重量平均分子量が 10^5 以上であることを特徴とする請求項 2 記載の高分子化合物。

【請求項 4】

分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が 3 以上 12 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 5】

芳香族炭化水素環が置換基を有する場合、置換基が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 6】

A 環と B 環の組合せがベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環から選ばれる組合せであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 7】

A 環と B 環との組合せとして、ベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とアントラセン環、ベンゼン環とフェナントレン環、ナフタレン環とアントラセン環、ナフタレン環とフェナントレン環、アントラセン環とフェナントレン環の組合せのいずれかから選ばれる組合せであることを特徴とする請求項 6 記載の高分子化合物。

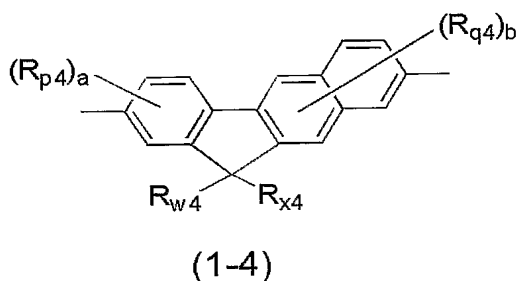
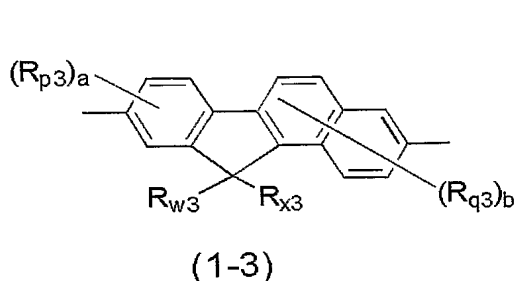
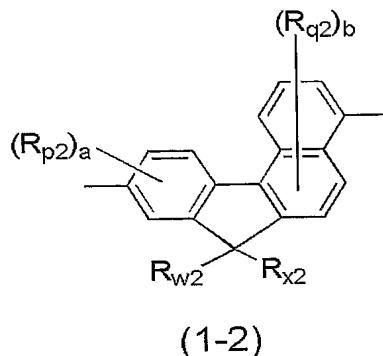
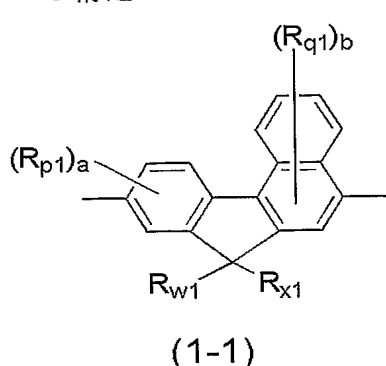
【請求項 8】

A 環がベンゼン環であり B 環がナフタレン環であることを特徴とする請求項 7 記載の高分子化合物。

子化合物。

【請求項 9】

繰り返し単位が下記式 (1-1)、(1-2)、(1-3) または (1-4) で示される構造であることを特徴とする請求項 8 記載の高分子化合物。



〔式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 a は 0 ~ 3 の整数を表し、 b は 0 ~ 5 の整数を表す。 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} 、 R_{x2} 、 R_{w3} 、 R_{x3} 、 R_{w4} および R_{x4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、 R_{w1} と R_{x1} 、 R_{w2} と R_{x2} 、 R_{w3} と R_{x3} 、 R_{w4} と R_{x4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【請求項 10】

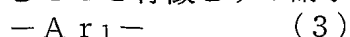
上記式 (1-1) において、 $a = b = 0$ であることを特徴とする請求項 9 記載の高分子化合物。

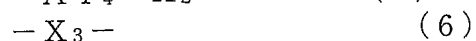
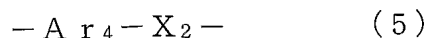
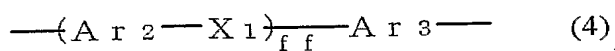
【請求項 11】

上記式 (1-1)、(1-2)、(1-3) および (1-4) で示される繰り返し単位のいずれかのみからなる請求項 9 または 10 記載の高分子化合物。

【請求項 12】

さらに、下記式 (3)、式 (4)、式 (5) または式 (6) で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の高分子化合物。

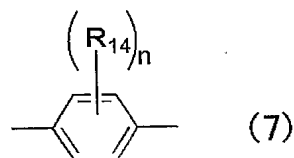




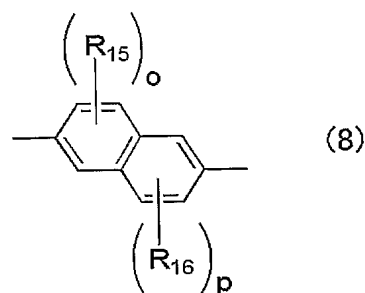
〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $\text{---CR}_9=\text{CR}_{10}\text{---}$ 、 $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 、 $\text{---N(R}_{11})\text{---}$ 、または $\text{---(SiR}_{12}\text{R}_{13})_m\text{---}$ を表す。 R_9 および R_{10} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 ff は1または2を表す。 m は1~12の整数を表す。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

【請求項13】

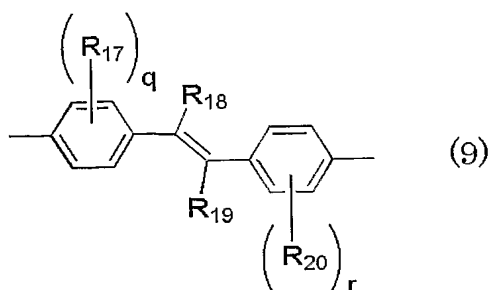
上記式(3)で示される繰り返し単位が、下記式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)または(12)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項12記載の高分子化合物。



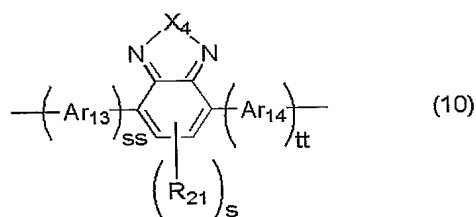
〔式中、 R_{14} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 n は0~4の整数を表す。 R_{14} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



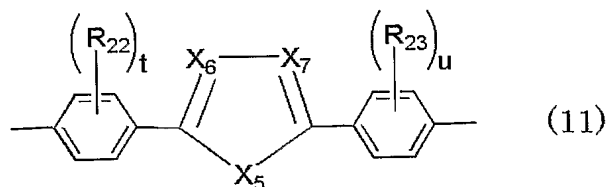
〔式中、 R_{15} および R_{16} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 o および p はそれぞれ独立に0~3の整数を表す。 R_{15} および R_{16} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



[式中、 R_{17} および R_{20} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 q および r はそれぞれ独立に0~4の整数を表す。 R_{18} および R_{19} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 R_{17} および R_{20} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

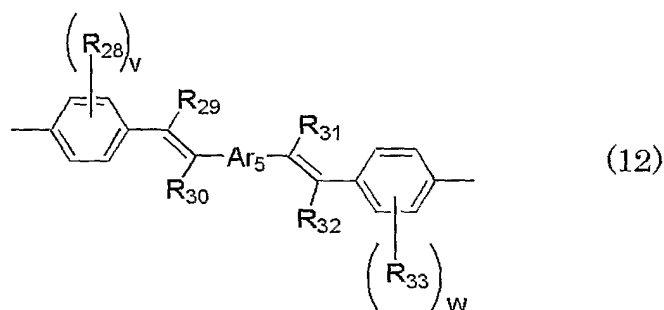


[式中、 R_{21} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 s は0~2の整数を表す。 Ar_{13} および Ar_{14} はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。 ss および tt はそれぞれ独立に0または1を表す。 X_4 は、O、S、SO、SO₂、Se、またはTeを表す。 R_{21} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、 R_{22} および R_{23} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。 t および u はそれぞれ独立に0~4の整数を表す。 X_5 は、O、S、SO₂、Se、Te、N- R_{24} 、またはSi- R_{25} - R_{26} を表す。 X_6 および X_7 は、それぞれ独立にNまたはC- R_{27} を表す。 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} および R_{27} はそれぞれ独

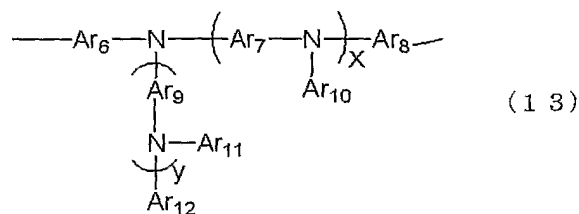
立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を表す。 R_{22} 、 R_{23} および R_{27} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、 R_{28} および R_{33} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 v および w はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} および R_{32} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 Ar_5 はアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を表す。 R_{28} および R_{33} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【請求項14】

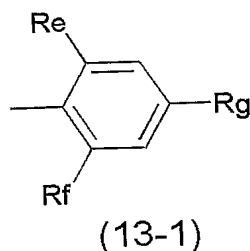
上記式(4)で示される繰り返し単位が、下記式(13)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項12記載の高分子化合物。



[式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 および Ar_9 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 Ar_{10} 、 Ar_{11} および Ar_{12} はそれぞれ独立にアリール基、または1価の複素環基を表す。 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 、および Ar_{10} は置換基を有していてもよい。 x および y はそれぞれ独立に0または正の整数を表す。]

【請求項15】

上記式(13)で示される繰り返し単位において、 $x + y = 1$ であり、かつ Ar_{10} 、 Ar_{11} および Ar_{12} が、それぞれ独立に下記式(13-1)で示される基から選ばれることを特徴とする請求項14記載の高分子化合物。



〔式中、Re、RfおよびRgは、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。〕

【請求項 16】

上記式(1)で示される繰り返し単位と上記式(13)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)で示される繰り返し単位の合計と式(13)で示される繰り返し単位の合計のモル比が98:2~60:40の範囲であることを特徴とする請求項14または15記載の高分子化合物。

【請求項 17】

上記式(1)で示される繰り返し単位1種と上記式(13)で示される繰り返し単位を1種または2種とを含むことを特徴とする請求項16記載の高分子化合物。

【請求項 18】

上記式(1)で示される繰り返し単位と上記式(13)で示される繰り返し単位の量の合計が全繰り返し単位の90モル%以上であることを特徴とする請求項16または17記載の高分子化合物。

【請求項 19】

上記式(1)で示される繰り返し単位が上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)または(1-4)で示されることを特徴とする請求項16~18のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 20】

上記式(1)で示される繰り返し単位が上記式(1-1)または(1-2)で示されることを特徴とする請求項19記載の高分子化合物。

【請求項 21】

上記式(1-1)において、 $a = b = 0$ であることを特徴とする請求項19または20記載の高分子化合物。

【請求項 22】

上記式(13)で示される繰り返し単位において、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂が、それぞれ独立に上記式(13-1)で示される基から選ばれることを特徴とする請求項16~21のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 23】

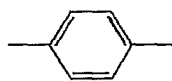
前記式(13)で示される繰り返し単位において、 $y = 0$ かつ $x = 1$ であることを特徴とする請求項14~22のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 24】

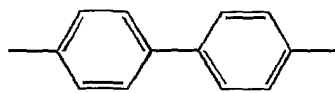
前記式(13)で示される繰り返し単位において、 $y = 0$ かつ $x = 0$ であることを特徴とする請求項14~22のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 25】

前記式(13)で示される繰り返し単位において、Ar₇が下記式(19-1)または(19-2)であることを特徴とする請求項14~23のいずれかに記載の高分子化合物



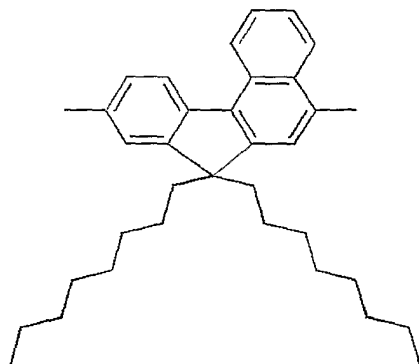
(19-1)



(19-2)

【請求項 26】

実質的に、下記式 (16) で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする請求項 11 記載の高分子化合物。



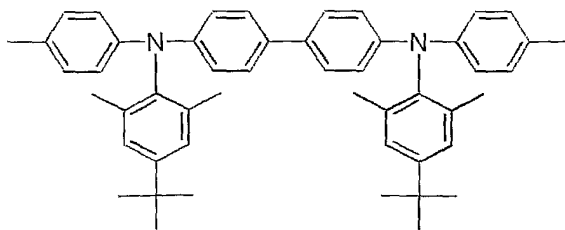
(16)

【請求項 27】

GPC の溶出曲線が実質的に単峰性で、分散度が 4 以上 7 以下であることを特徴とする請求項 26 記載の高分子化合物。

【請求項 28】

実質的に、上記式 (16) で示される繰り返し単位と、下記式 (17) で示される繰り返し単位のみからなることを特徴とする請求項 25 記載の高分子化合物。



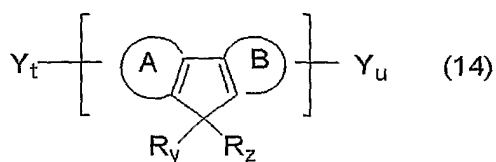
(17)

【請求項 29】

GPC の溶出曲線が 2 山であり、分散度が 6 以上 8 以下であることを特徴とする請求項 28 記載の高分子化合物。

【請求項 30】

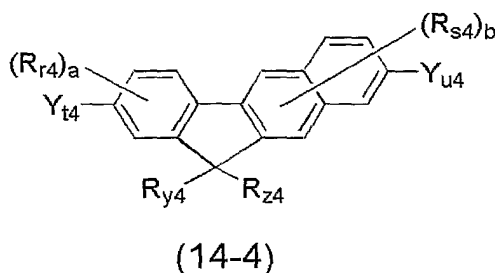
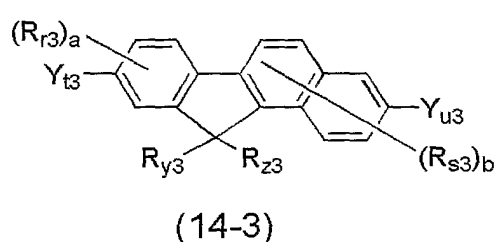
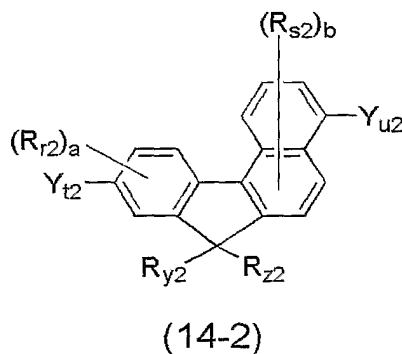
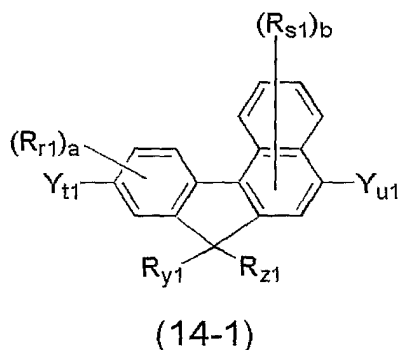
式 (14)



〔式中、 R_y および R_z はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_y と R_z はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよく、 Y_t および Y_u はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表し、それぞれA環および/またはB環に結合している。〕で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させること特徴とする請求項1～29のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項31】

式(14)が式(14-1)、(14-2)、(14-3)または(14-4)

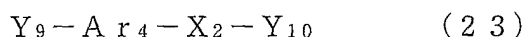
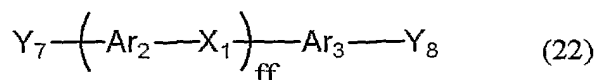
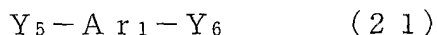


〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 a は0～3の整数を表し、 b は0～5の整数を表し、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} および R_{z4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原

子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、 R_{y1} と R_{z1} 、 R_{y2} と R_{z2} 、 R_{y3} と R_{z3} 、 R_{y4} と R_{z4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表す。]であることを特徴とする請求項30記載の製造方法。

【請求項32】

上記式(14)で示される化合物に加えて、下記式(21)～(24)のいずれかで示される化合物を原料として用いて縮合重合させることを特徴とする請求項30または31に記載の製造方法。



[式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 ff 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じ意味を表す。 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} および Y_{12} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表す。]

【請求項33】

縮合重合に関与する置換基がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基から選ばれ、ニッケルゼロ価錯体存在下で縮合重合することを特徴とする請求項30～32のいずれかに記載の製造方法。

【請求項34】

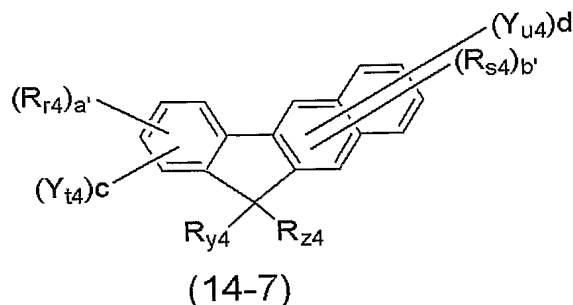
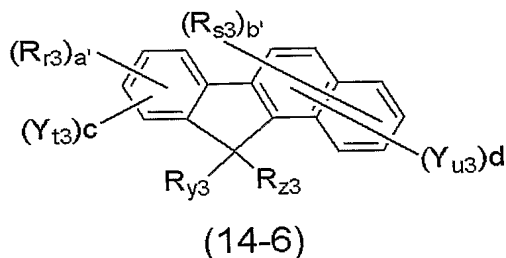
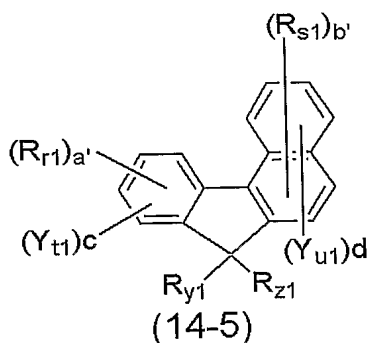
縮合重合に関与する置換基がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、 $-B(OH)_2$ 、またはホウ酸エステル基から選ばれ、全原料化合物が有するハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計と、 $-B(OH)_2$ およびホウ酸エステル基のモル数の合計の比が実質的に1であり、ニッケルまたはパラジウム触媒を用いて縮合重合することを特徴とする請求項30～32のいずれかに記載の製造方法。

【請求項35】

上記式(14-1)、(14-2)、(14-3)または(14-4)で示される化合物。

【請求項36】

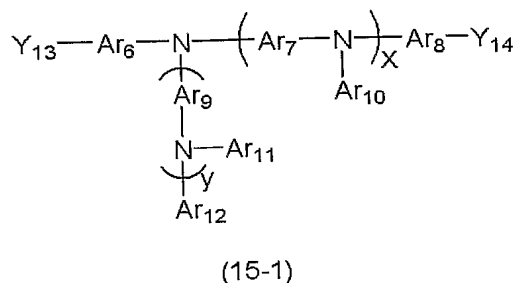
下記式(14-5)、(14-6)または(14-7)で示される化合物。



〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} 、 R_{z4} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} は前記と同じ意味を表し、 a' および c はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 b' は 0～5 の整数を表し、 c は 0～3 の整数を表し、 d は 0～5 の整数を表し、 $a' + c \leq 4$ 、 $b' + d \leq 6$ 、 $3 \leq c + d \leq 6$ である。 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

【請求項 37】

上記式 (14) および下記式 (15-1) で示される化合物を原料として用いて縮合重合させること特徴とする請求項 14～25、28、29 のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。



〔式中、 A_{r6} 、 A_{r7} 、 A_{r8} および A_{r9} はそれぞれ独立にアリーレン基または 2 価の複素環基を表す。 A_{r10} 、 A_{r11} および A_{r12} はそれぞれ独立にアリール基、または 1 価の複素環基を表す。 A_{r6} 、 A_{r7} 、 A_{r8} 、 A_{r9} 、および A_{r10} は置換基を有していてもよい。 x および y はそれぞれ独立に 0 または 1 を表し、 x および y はそれぞれ独立に 0 または正の整数を表し、 Y_{13} および Y_{14} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表す。〕

【請求項 38】

正孔輸送材料、電子輸送材料および発光材料から選ばれる少なくとも 1 種類の材料と請求項 1～29 のいずれかに記載の高分子化合物とを含有することを特徴とする組成物。

【請求項 39】

前記式 (1) で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を 2 種類以上含み、該高分子化合物の合計量が全体の 50 重量%以上であることを特徴とする高分子組成物。

【請求項 40】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体1種類以上とを含有することを特徴とする請求項39記載の高分子組成物。

【請求項 41】

前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに異なる繰り返し単位も含むことを特徴とする請求項39記載の高分子組成物。

【請求項 42】

前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなることを特徴とする請求項39記載の高分子組成物。

【請求項 43】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を2種類以上含むことを特徴とする請求項39記載の高分子組成物。

【請求項 44】

高分子組成物に含まれる少なくとも1種類の高分子化合物が、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であり、該共重合体は前記式(13)で示される繰り返し単位も含み、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と、前記式(13)の繰り返し単位のモル比が、99:1~50:50であることを特徴とする請求項39~42のいずれかに記載の高分子組成物。

【請求項 45】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む、共重合体1種類以上とを含む高分子組成物であり、該共重合体が前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位からなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が90:10~50:50であることを特徴とする請求項39、40または44に記載の高分子組成物。

【請求項 46】

前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とからなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が99:1~90:10である共重合体と、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とからなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が80:20~50:50である共重合体とを含むことを特徴とする請求項39、41または42記載の高分子組成物。

【請求項 47】

請求項1~29のいずれかに記載の高分子化合物を含有することを特徴とする溶液。

【請求項 48】

粘度が25℃において1~20 mPa・sであることを特徴とする請求項47記載の溶液。

【請求項 49】

さらに粘度および/または表面張力を調整するための添加剤を含有することを特徴とする請求項47または48に記載の溶液。

【請求項 50】

さらに酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項47~48のいずれかに記載の溶液。

【請求項 51】

2種類以上の有機溶媒を含有することを特徴とする請求項47~50のいずれかに記載の溶液。

【請求項 5 2】

請求項 1 ～ 2 9 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する発光性薄膜。

【請求項 5 3】

請求項 1 ～ 2 9 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する導電性薄膜。

【請求項 5 4】

請求項 1 ～ 2 9 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項 5 5】

陽極および陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が請求項 1 ～ 2 9 のいずれかに記載の高分子化合物を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 5 6】

有機層が発光層であることを特徴とする請求項 5 5 記載の高分子発光素子。

【請求項 5 7】

発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料または発光材料を含むことを特徴とする請求項 5 6 記載の高分子発光素子。

【請求項 5 8】

陽極および陰極からなる電極間に、発光層と電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層が請求項 1 ～ 2 9 のいずれかに記載の高分子化合物を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 5 9】

陽極および陰極からなる電極間に、発光層と電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層と電極との間に電荷注入層を有し、該電荷注入層が請求項 1 ～ 2 9 のいずれかに記載の高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 5 5 記載の高分子発光素子。

【請求項 6 0】

請求項 5 5 ～ 5 9 のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項 6 1】

請求項 5 5 ～ 5 9 のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項 6 2】

請求項 5 5 ～ 5 9 のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項 6 3】

請求項 5 5 ～ 5 9 のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

【技術分野】

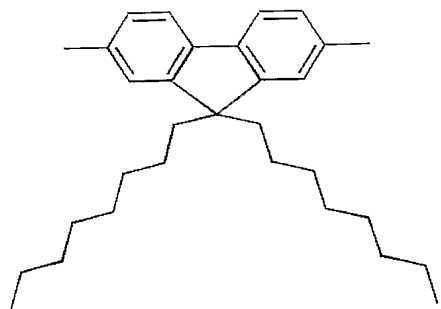
【0001】

本発明は、高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子量の発光材料や電荷輸送材料は低分子量のそれらとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における有機層を形成できることから種々検討されており、その例として、繰り返し単位として、シクロペンタジエン環に、2個のベンゼン環が縮合した下の構造を有する高分子化合物が知られている（例えば、非特許文献1、特許文献1）。



【0003】

【非特許文献1】Advanced Materials 1999年9巻10号
798頁

【特許文献1】国際公開第99/54385号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら上記の高分子化合物は、その耐熱性、蛍光強度等が必ずしも十分でないという問題があった。

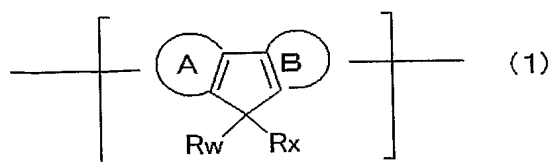
本発明の目的は、発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等に優れた高分子化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、繰り返し単位として、シクロペンタジエン環に、互いに異なる環構造の2個の芳香族炭化水素環が縮合した構造を有する高分子化合物が発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等に優れたことを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、下記式(1)で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物を提供するものである。



〔式中、A環およびB環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環であり、2つの結合手はそれぞれA環および/またはB環上に存在し、

R_wおよびR_xはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、R_wとR_xはそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。]

【発明の効果】

【0006】

本発明の高分子化合物は、発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等にすぐれる。したがって、本発明の高分子化合物を含む高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイなどに使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の高分子化合物は上記式(1)で示される繰り返し単位を1種または2種以上含む。

【0008】

式中、A環およびB環はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環である。

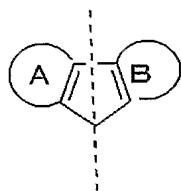
【0009】

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環単独または複数個のベンゼン環が縮合したものが好ましく、その例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環が挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が挙げられる。

A環とB環との組合せとして、好ましくはベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とアントラセン環、ベンゼン環とフェナントレン環、ナフタレン環とアントラセン環、ナフタレン環とフェナントレン環、アントラセン環とフェナントレン環の組合せが挙げられ、ベンゼン環とナフタレン環の組み合わせがより好ましい。

【0010】

なお、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造であるとは、式(1)における

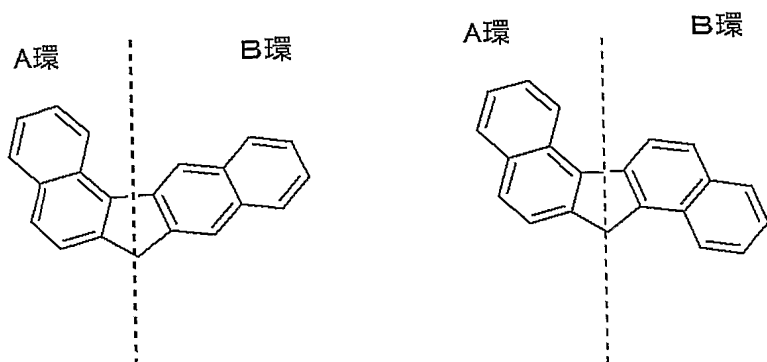


を平面構造式で表したときに、

A環における芳香族炭化水素環と、B環におけるそれとが、構造式の中央の5員環の頂点と、頂点に対向する辺の中点とを結んだ対称軸(点線)に対して非対称であることをいう。

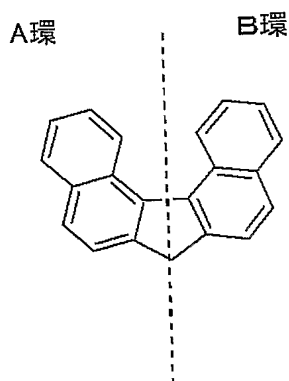
【0011】

例えば、A環およびB環がナフタレン環である場合、



の場合にはA環とB環とは環構造が異なる。

一方、A環およびB環がナフタレン環であっても、



の場合にはA環とB環とは環構造が同じである。

【0012】

芳香族炭化水素環が置換基を有する場合、置換基が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基から選ばれるものであることが好ましい。

【0013】

ここに、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1～20程度であり、好ましくは炭素数3～20であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0014】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1～20程度であり、好ましくは炭素数3～20であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブ

トキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0015】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1~20程度であり、好ましくは炭素数3~20であり、その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0016】

アリール基は、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリール基は、炭素数が通常6~60程度であり、好ましくは7~48であり、その具体例としては、フェニル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基（C₁~C₁₂は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。）、C₁~C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。C₁~C₁₂アルキルフェニル基として具体的にはメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、i-プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、i-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが例示される。

【0017】

アリールオキシ基は、炭素数が通常6~60程度であり、好ましくは7~48であり、その具体例としては、フェノキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

C₁~C₁₂アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基として具体的にはメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、1,3,5-トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、i-プロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、i-ブチルフェノキシ基、t-ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、イソアミルフェ

ノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、ドデシルフェノキシ基などが例示される。

【0018】

アリールチオ基は、炭素数が通常3～60程度であり、その具体例としては、フェニルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

【0019】

アリールアルキル基は、炭素数が通常7～60程度であり、好ましくは7～48であり、その具体例としては、フェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0020】

アリールアルコキシ基は、炭素数が通常7～60程度であり、好ましくは炭素数7～48であり、その具体例としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルブトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0021】

アリールアルキルチオ基は、炭素数が通常7～60程度であり、好ましくは炭素数7～48であり、その具体的としては、フェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルキルチオ基が好ましい。

【0022】

アリールアルケニル基は、炭素数が通常8～60程度であり、その具体的としては、フェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_2\sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_2\sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_2\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1\sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0023】

アリールアルキニル基は、炭素数が通常8～60程度であり、その具体的としては、フェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1\sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1\sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2\sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

【0024】

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基から選ばれる1または2個の基で置換されたアミノ基があげられ、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基は置換基を有していてもよい。置換アミノ基の炭素数は該置換基の炭素数を含めないで通常1～60程度であり、好ましくは炭素数2～48である。

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基などが例示される。

【0025】

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基があげられる。置換シリル基の炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは炭素数3~48である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、ジメチル-i-プロピルシリル基、ジエチル-i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0026】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

【0027】

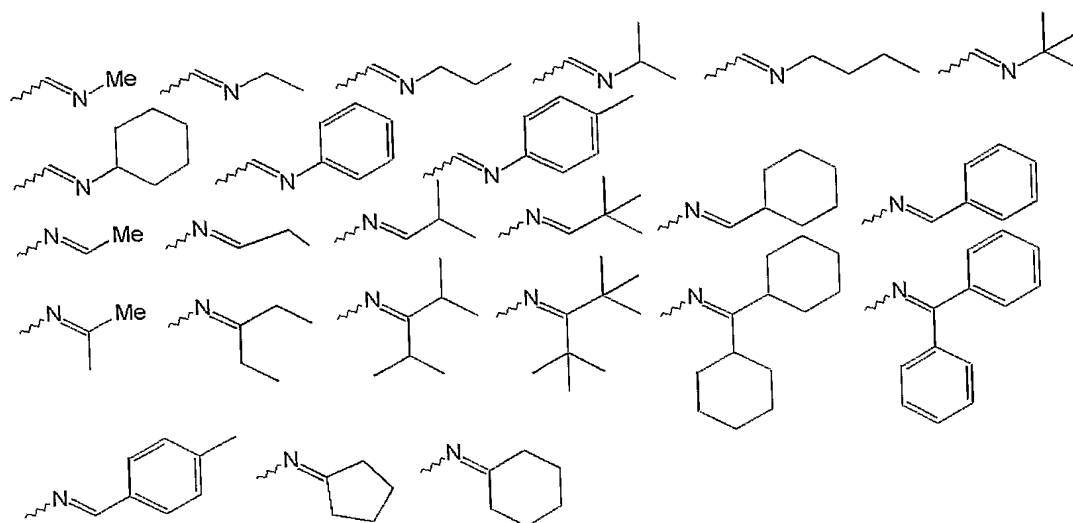
アシル基は、炭素数が通常2~20程度であり、好ましくは炭素数2~18であり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0028】

アシルオキシ基は、炭素数が通常2~20程度であり、好ましくは炭素数2~18であり、その具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0029】

イミン残基は、炭素数2~20程度であり、好ましくは炭素数2~18であり、その具体例としては、以下の構造式で示される基などが例示される。

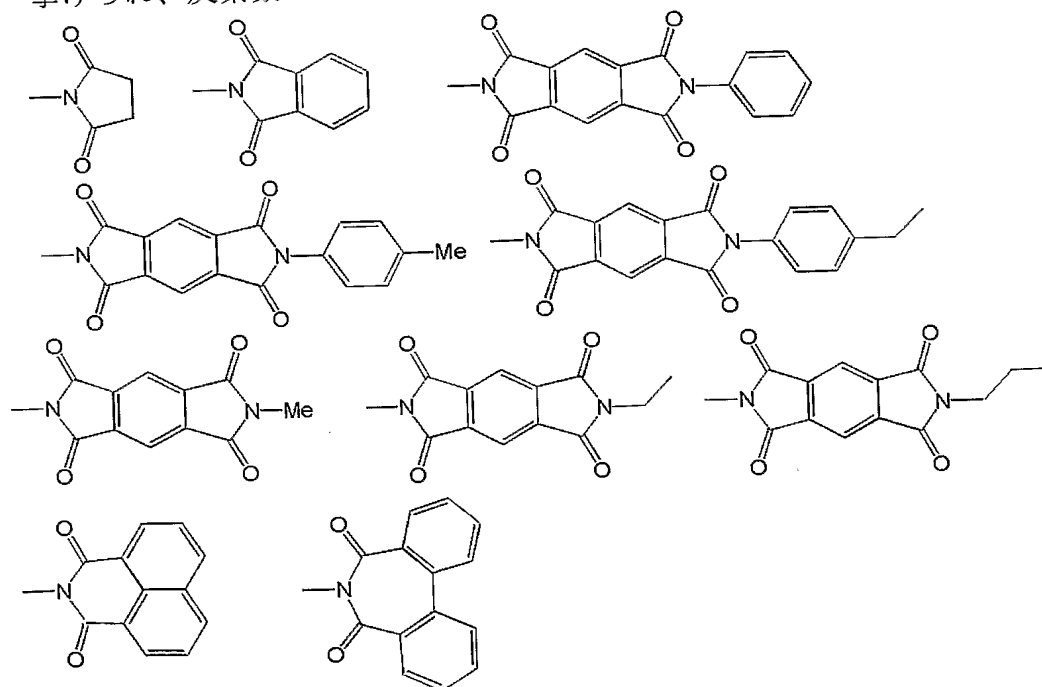


【0030】

アミド基は、炭素数が通常2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18であり、その具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ジブチロアミド基、ジペンズアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジペンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基、などが例示される。

【0031】

酸イミド基は、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基が挙げられ、炭素数が4～20程度であり、具体的には以下に示す基などが例示される。



【0032】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60程度であり、好ましくは4～20である。なお、複素環基の炭素数に置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、燐、硼素などのうちの1つ以上を含むものをいう。具体的には、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基、ピペリジル基、

基、キノリル基、イソキノリル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0033】

置換カルボキシル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、炭素数が通常2~60程度であり、好ましくは炭素数2~48であり、その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

【0034】

式(1)中、 R_w および R_x はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、 R_w と R_x はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

R_w および R_x における、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換アミノ基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、置換カルボキシル基の定義、具体例は、上記芳香族炭化水素環が置換基を有する場合の置換基におけるそれらの定義、具体例と同様である。

【0035】

R_w と R_x がそれぞれ結合して環を形成する場合、その環としては、置換基を有していてもよい $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル環、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル環、 $C_4 \sim C_{10}$ 複素環が例示される。これらの環は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0036】

シクロアルキル環としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンなどが例示される。

【0037】

シクロアルケニル環は、二重結合を2つ以上するものも含みその具体例としては、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環、シクロオクタトリエン環などが例示される。

【0038】

複素環としては、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロインドル環、テトラヒドロキノリン環、ヘキサヒドロピリジン環、テトラヒドロイソキノリン環などが例示される。

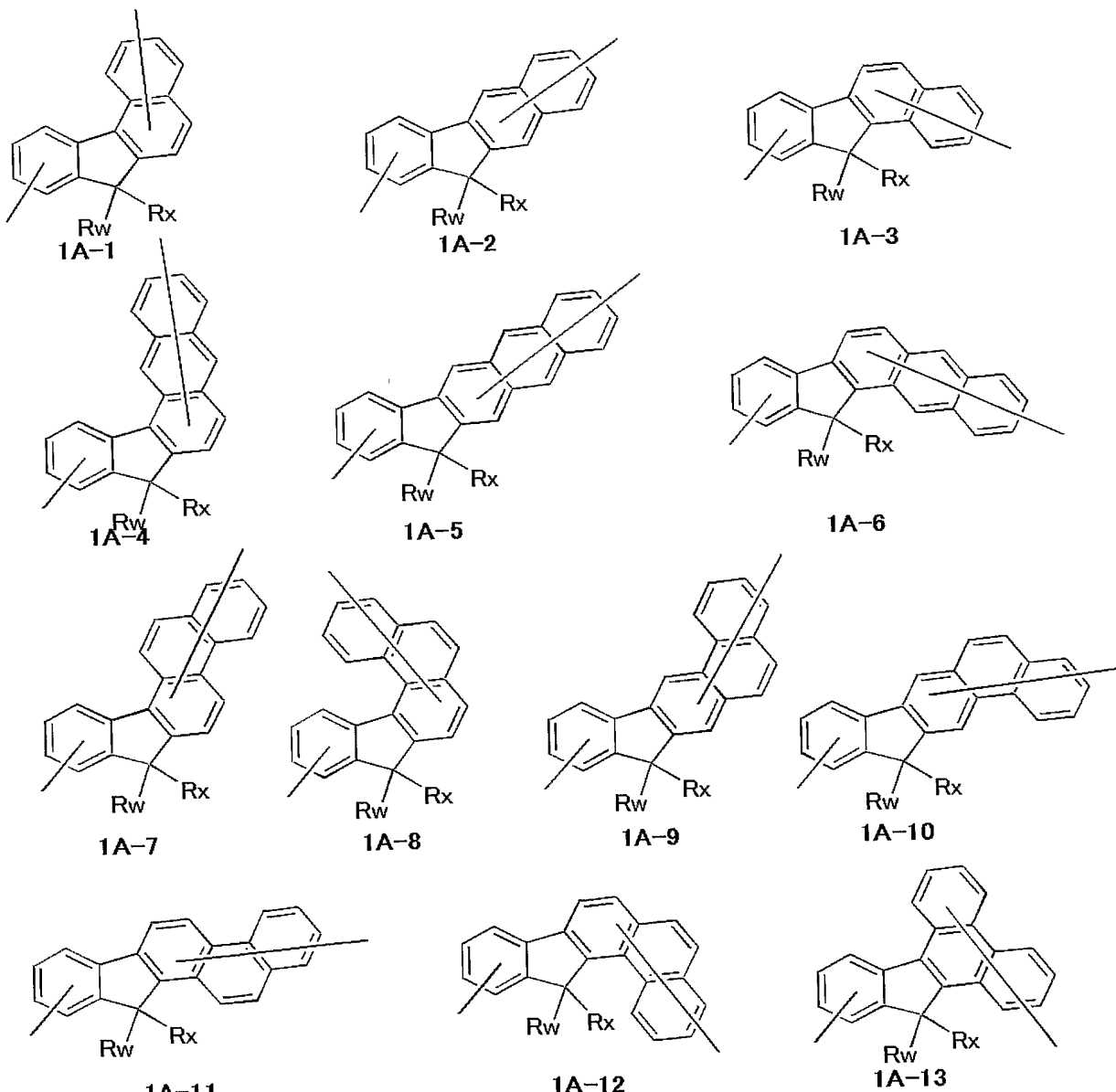
【0039】

式(1)の繰り返し単位として、具体的には、以下のもの、以下のものに、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表し、 R_w と R_x はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

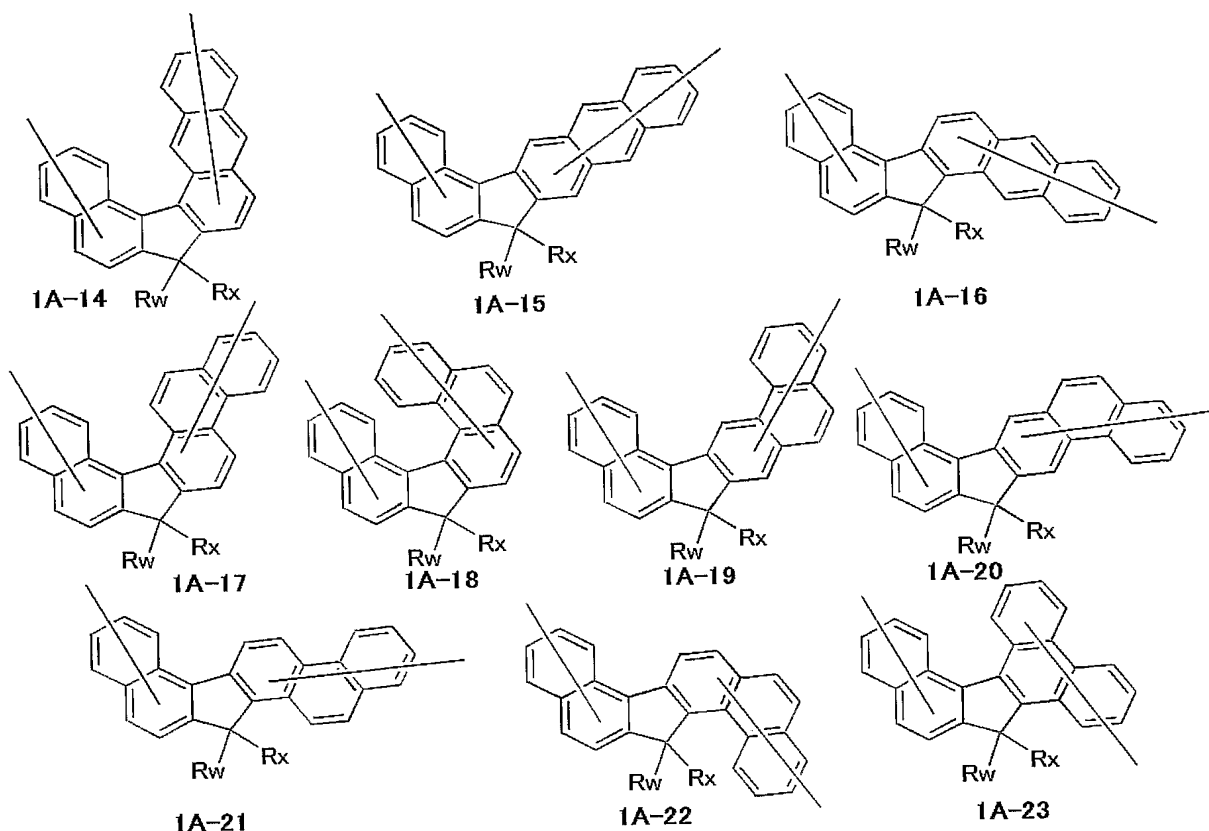
ル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基等の置換基を有するものが挙げられる

なお、以下において、芳香族炭化水素環における結合手は、任意の位置をとり得ることを表す。

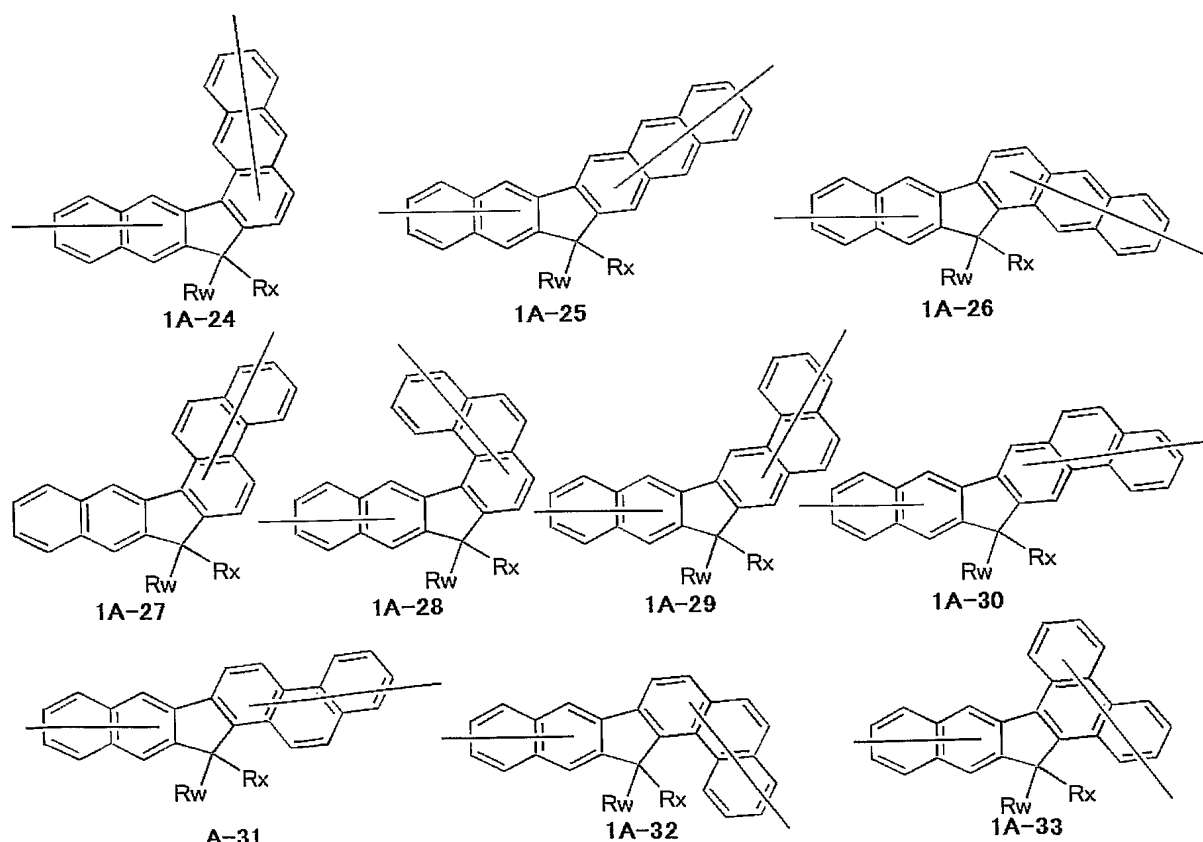
【0040】



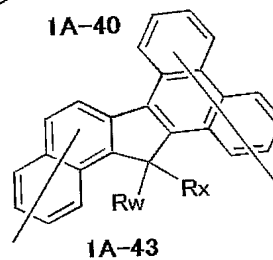
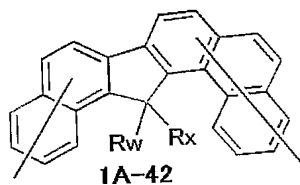
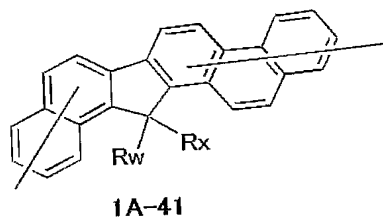
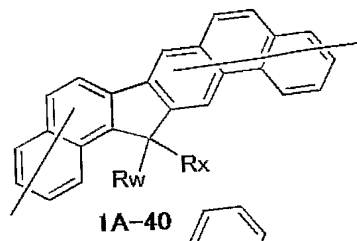
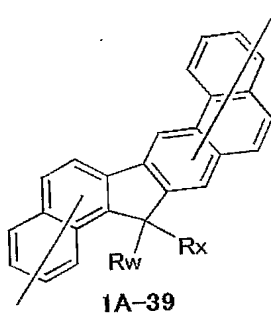
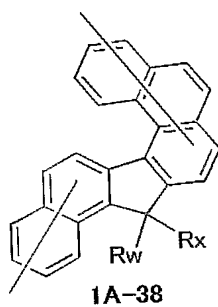
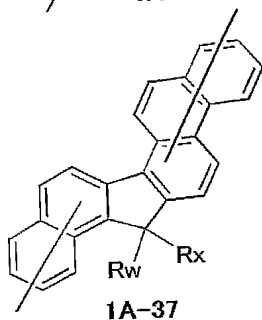
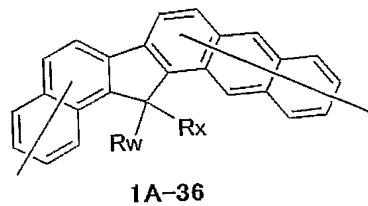
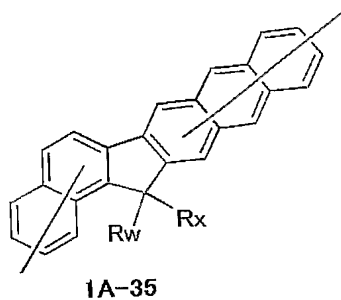
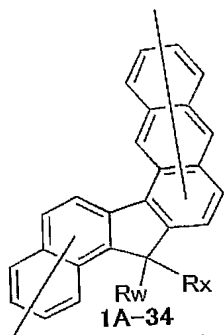
【0041】



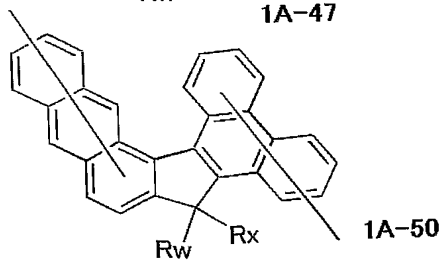
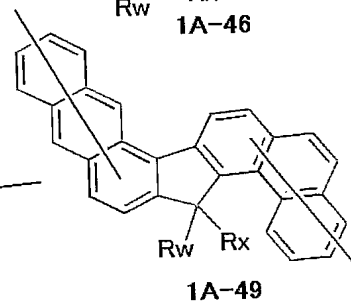
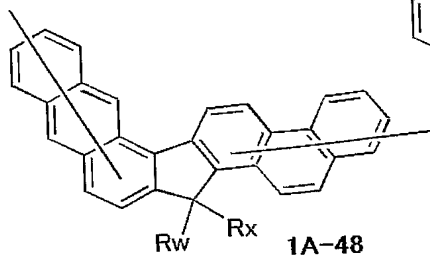
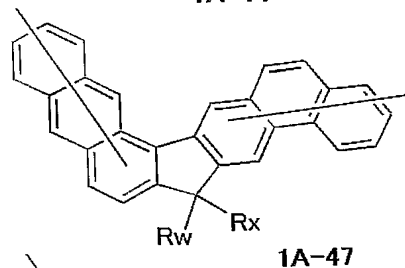
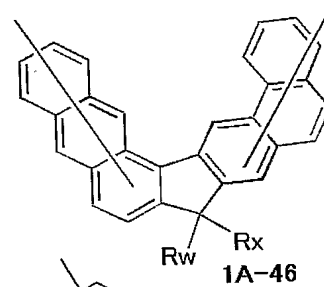
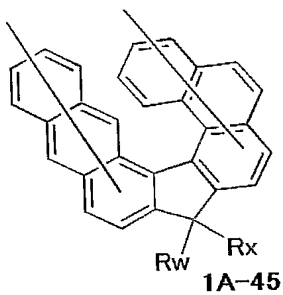
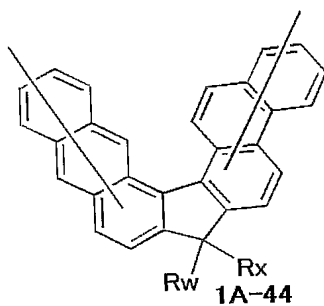
【0042】



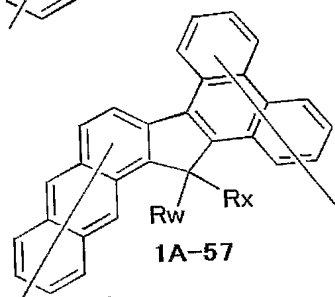
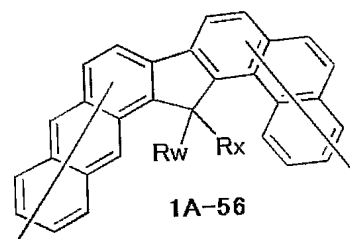
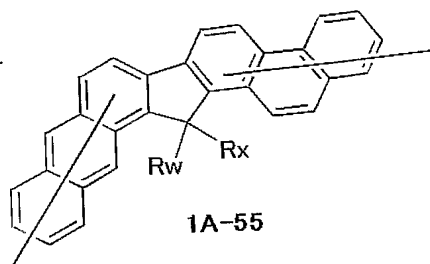
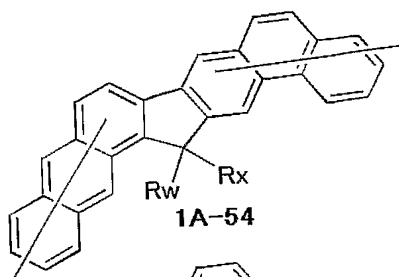
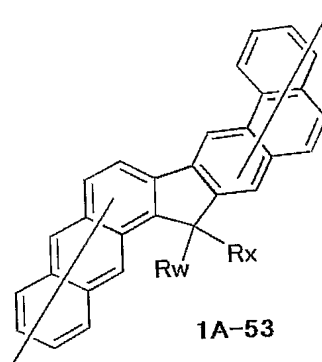
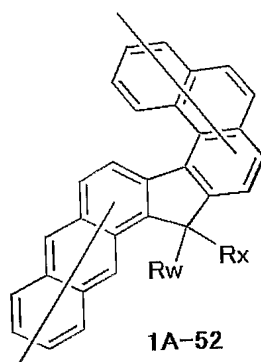
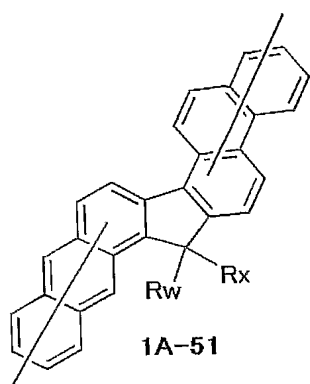
【0043】



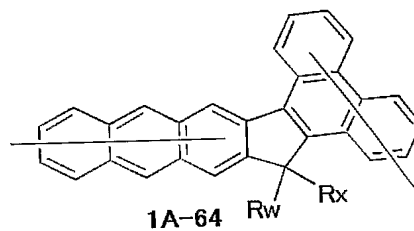
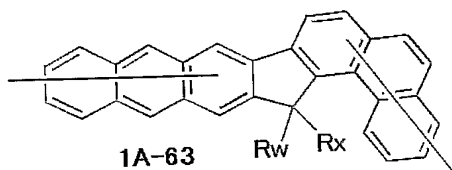
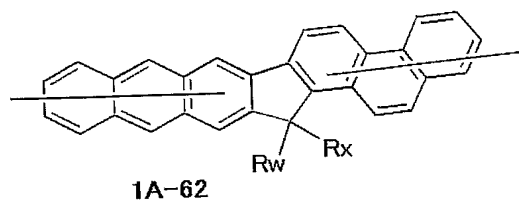
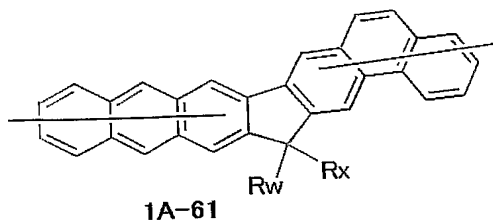
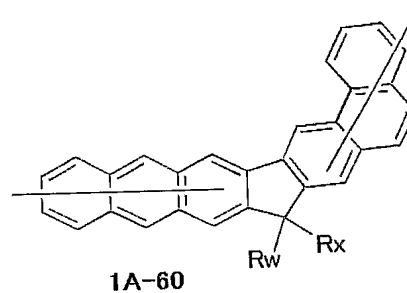
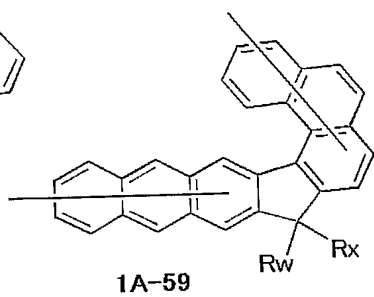
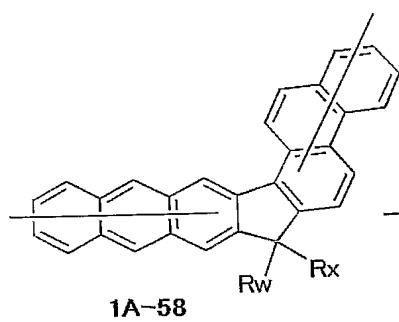
【0044】



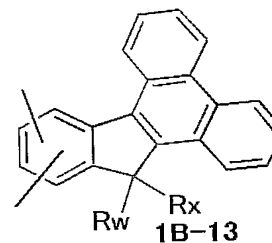
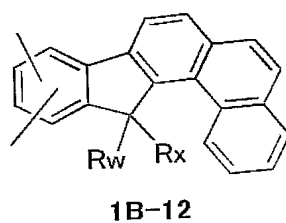
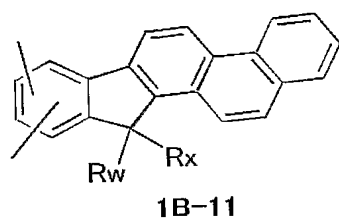
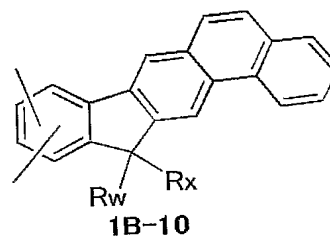
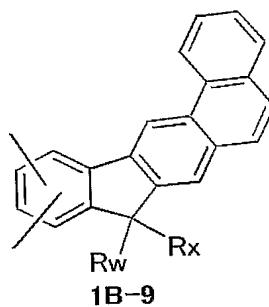
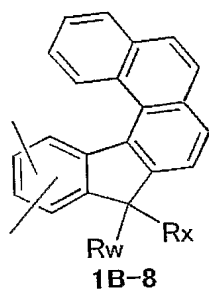
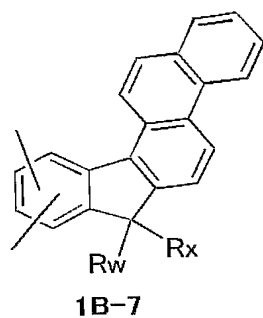
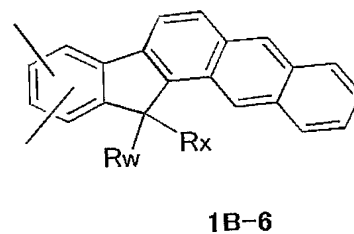
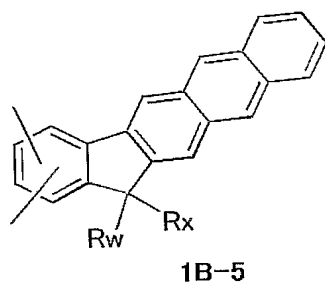
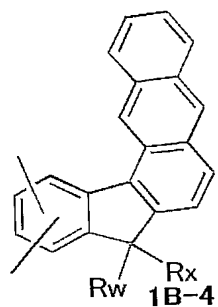
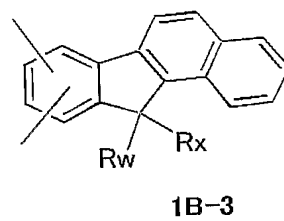
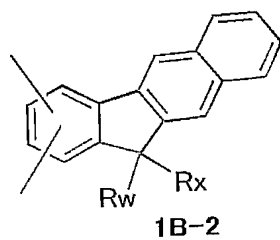
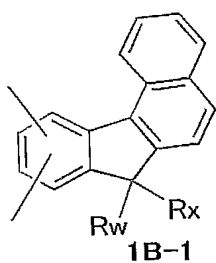
【0045】



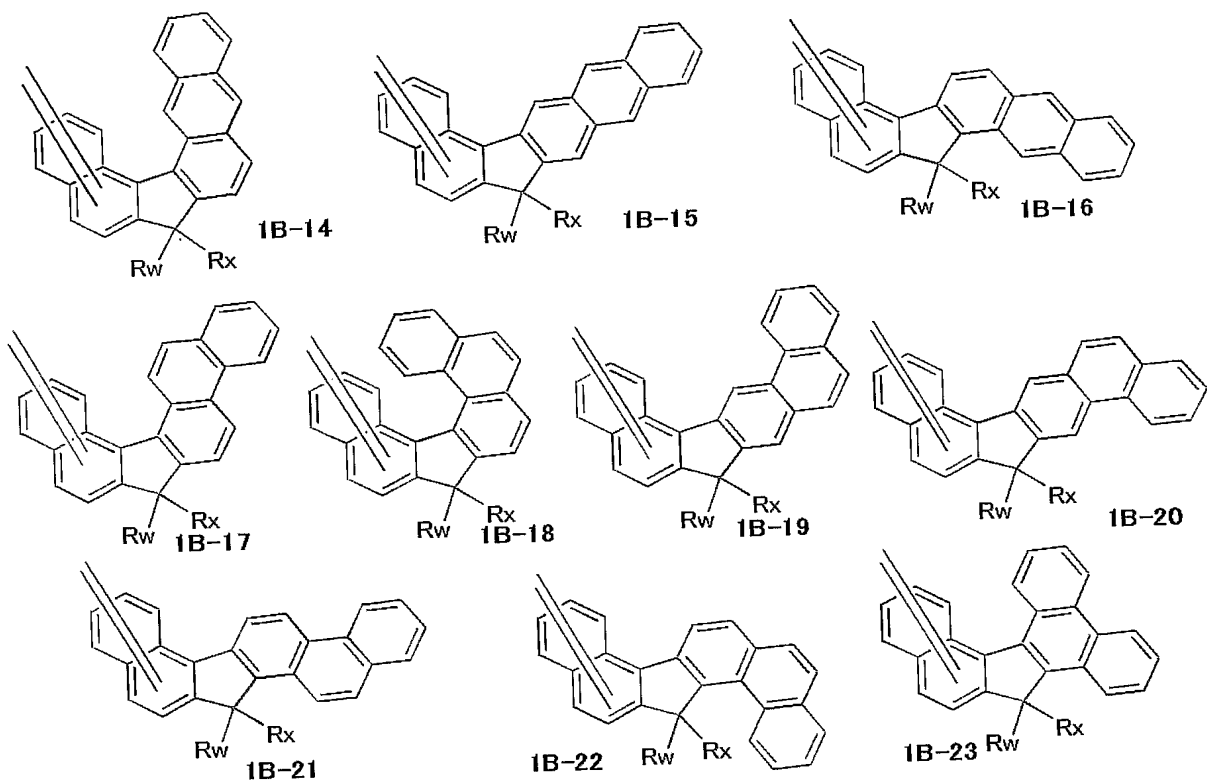
【0046】



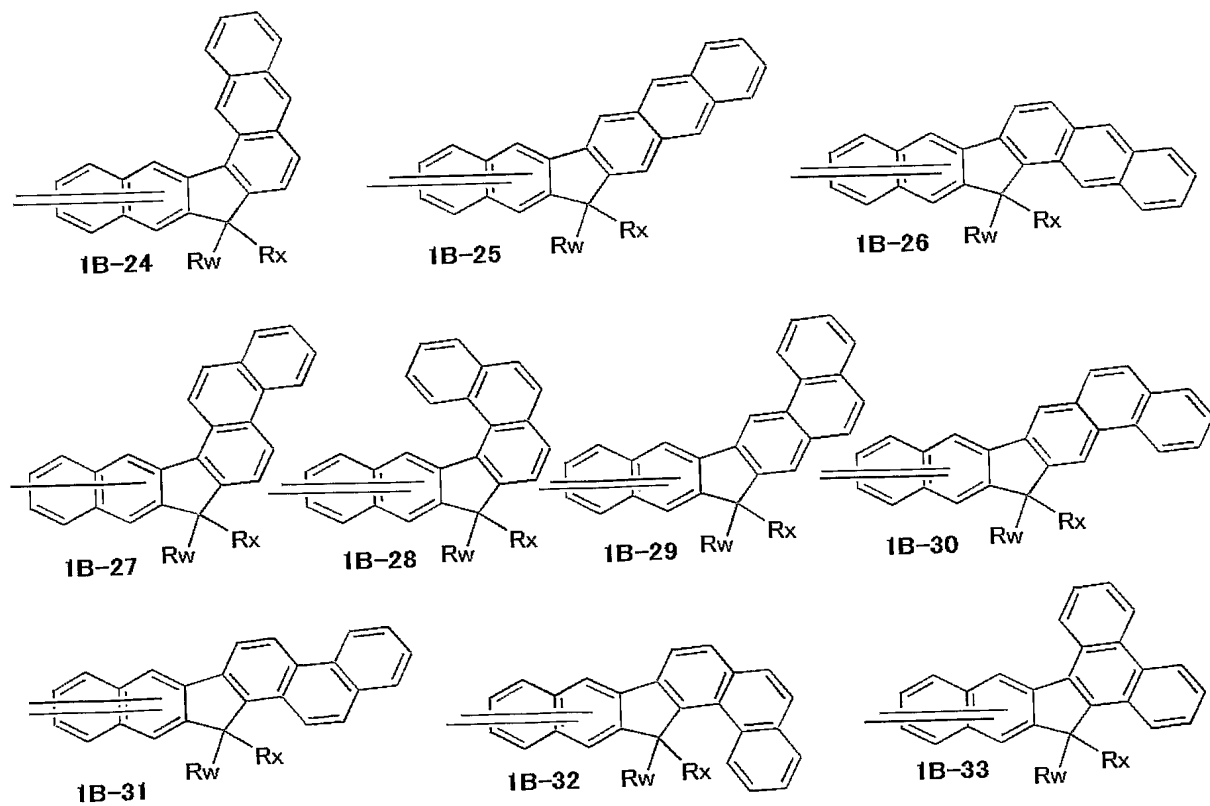
【0047】



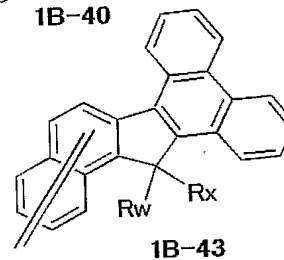
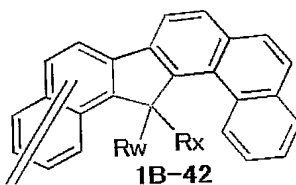
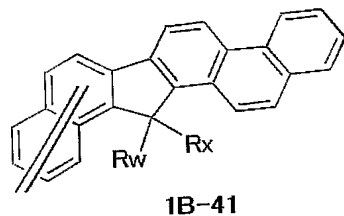
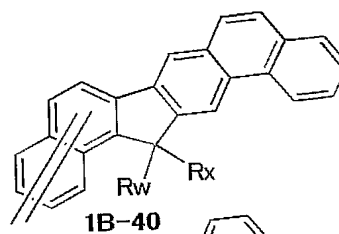
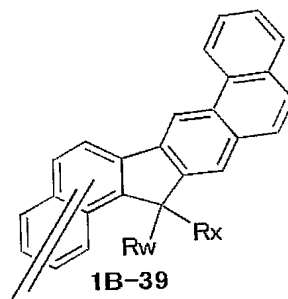
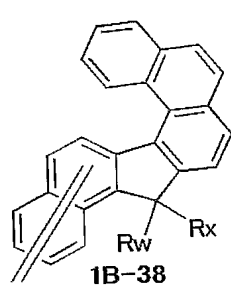
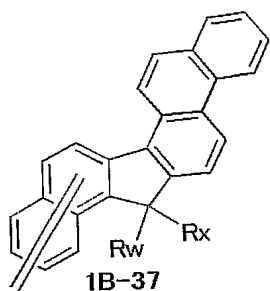
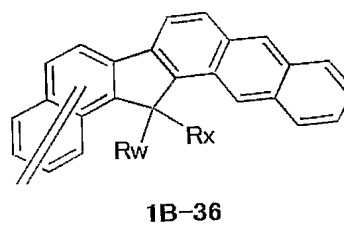
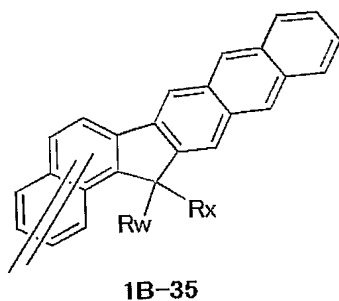
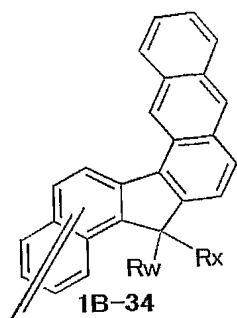
【0048】



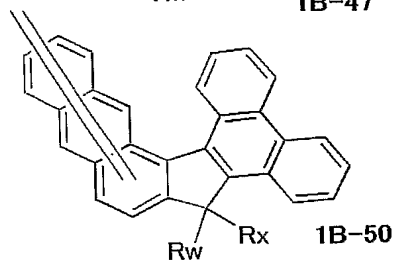
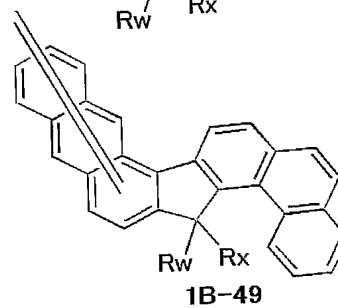
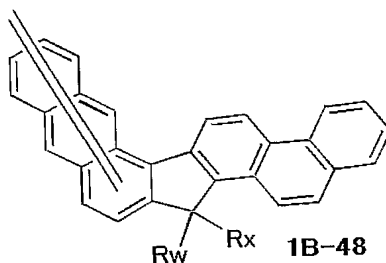
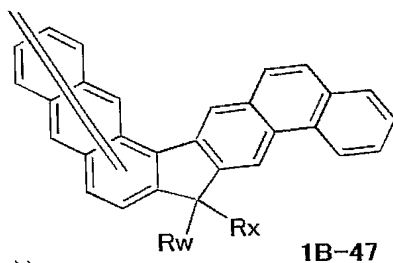
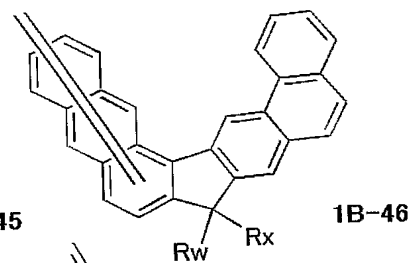
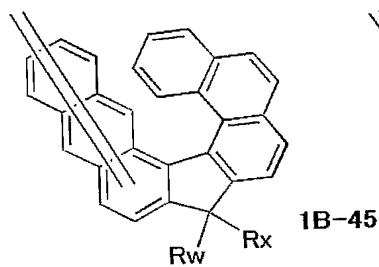
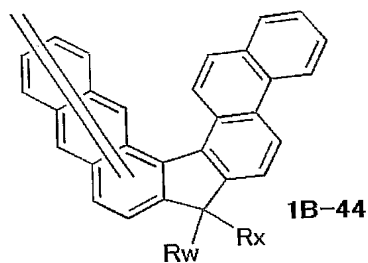
【0049】



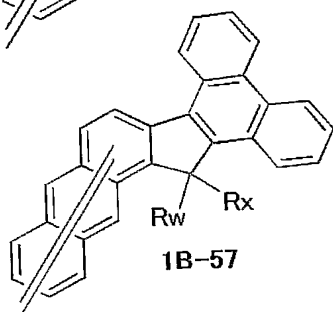
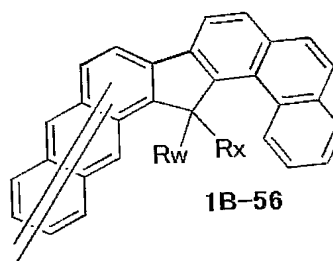
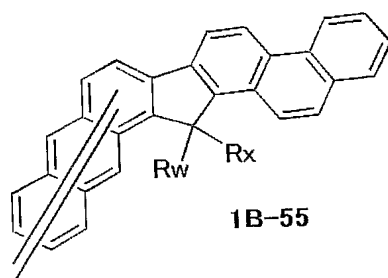
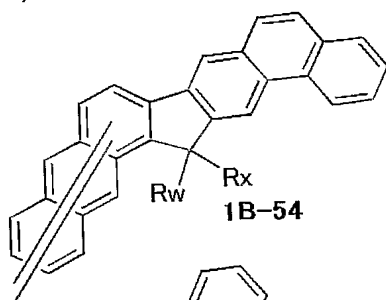
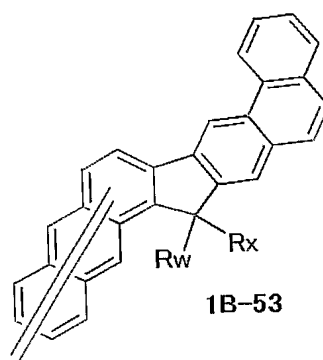
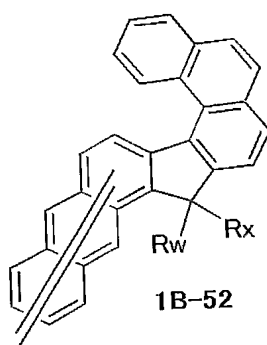
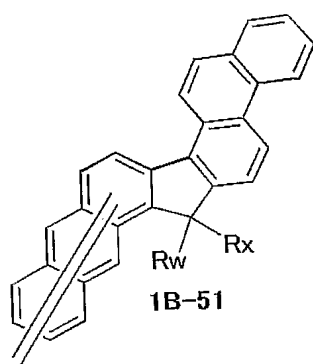
【0050】



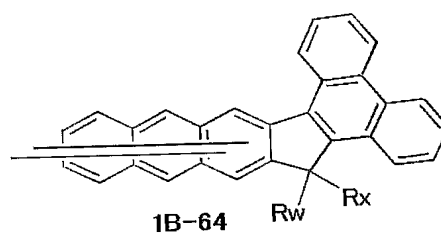
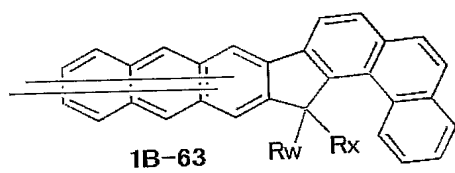
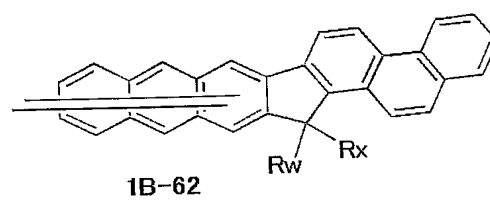
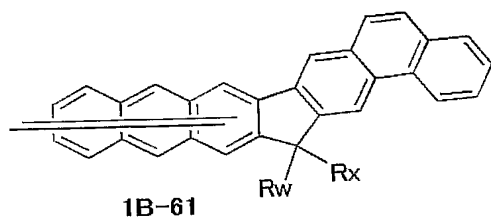
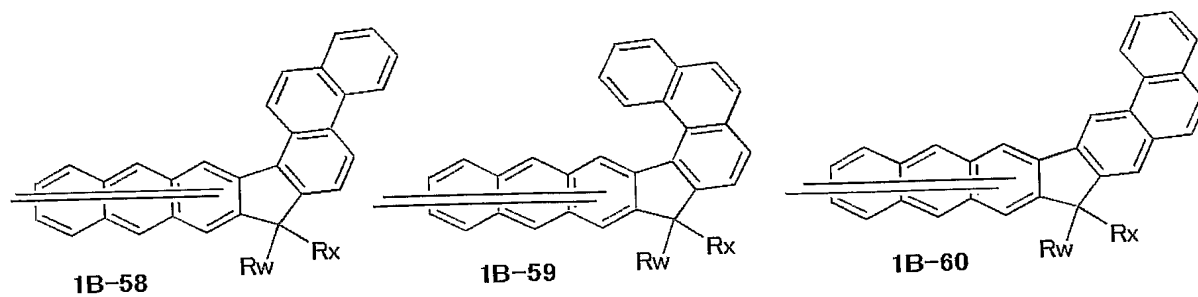
【0051】



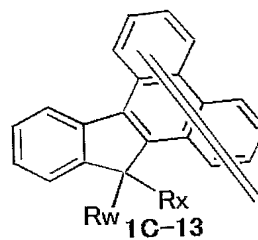
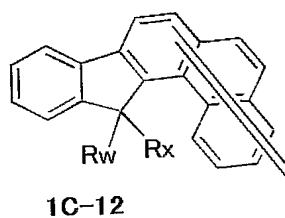
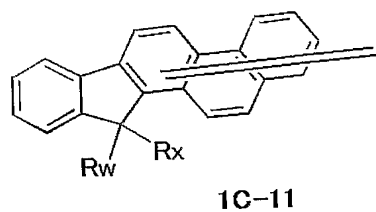
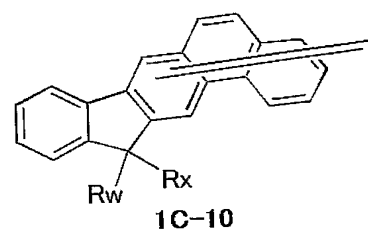
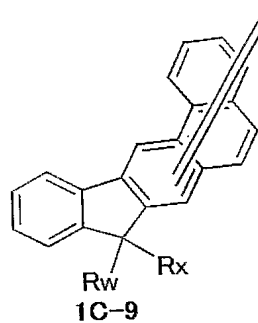
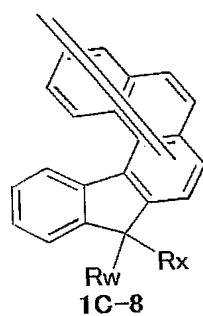
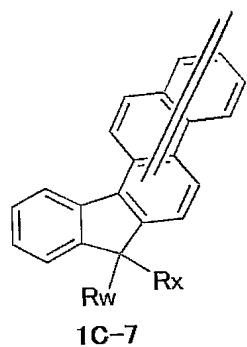
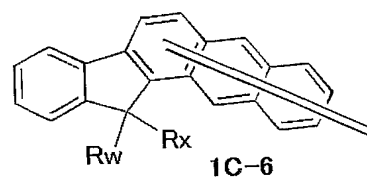
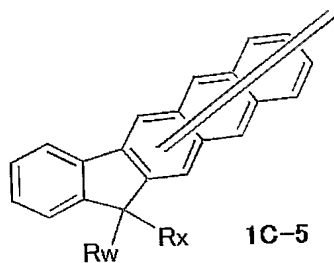
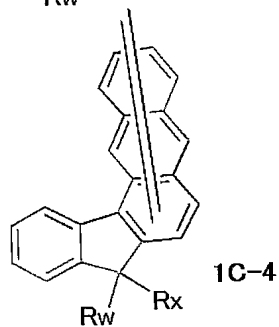
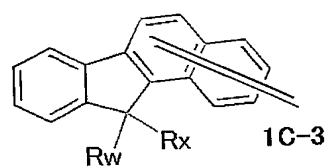
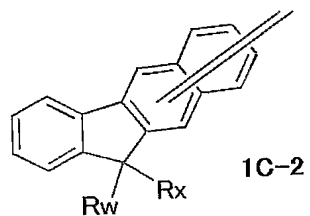
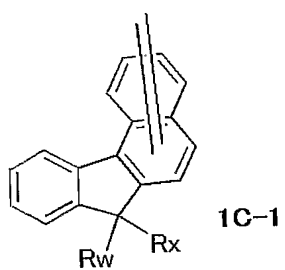
【0052】



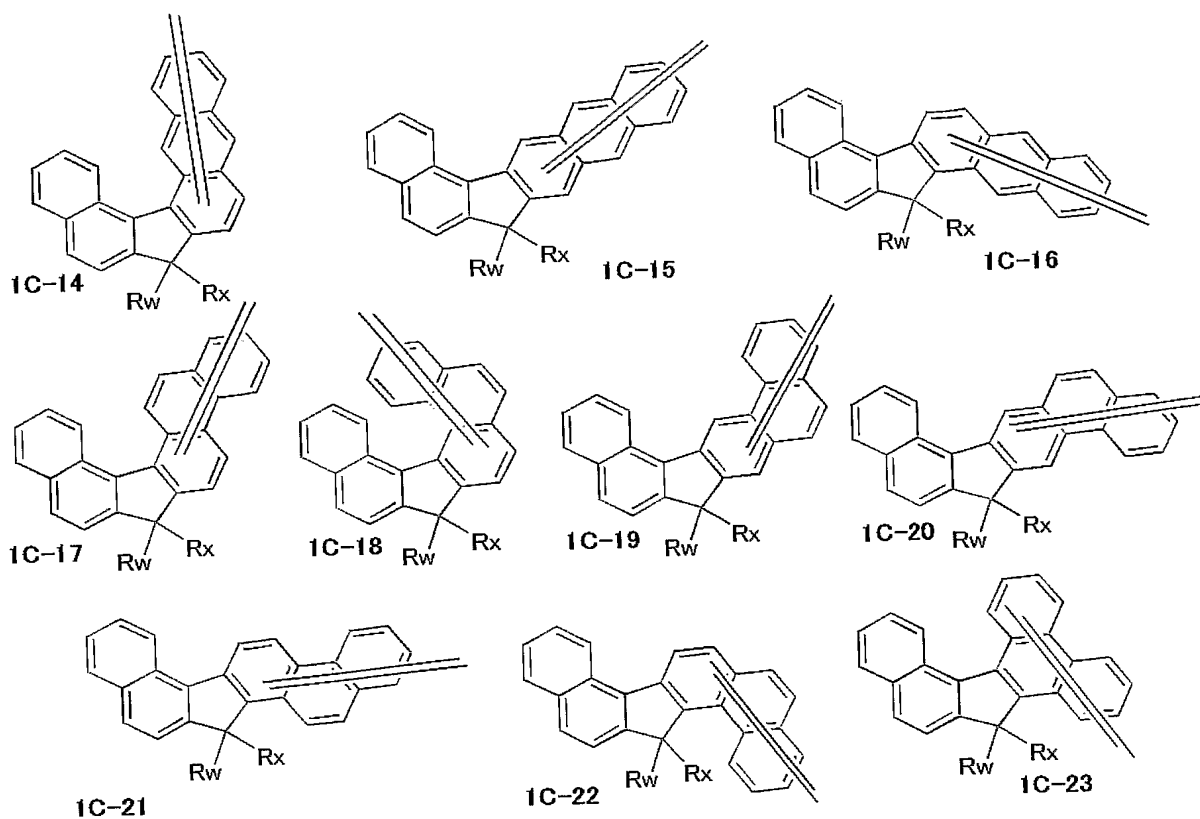
【0053】



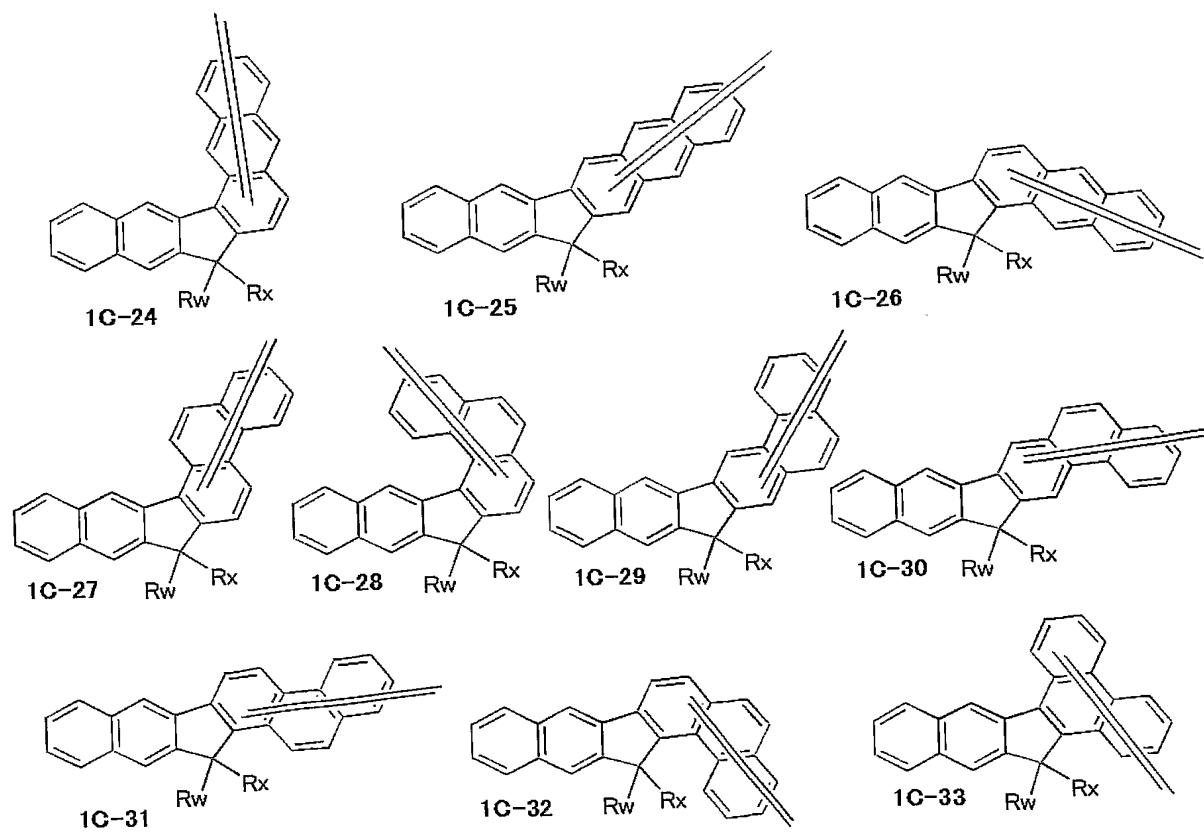
【0054】



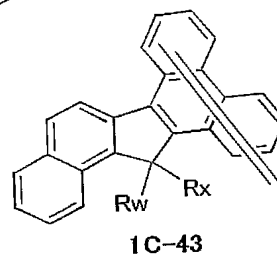
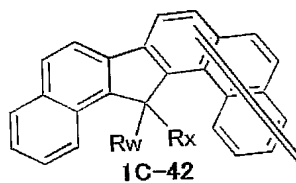
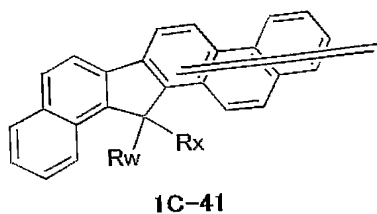
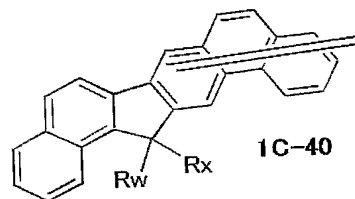
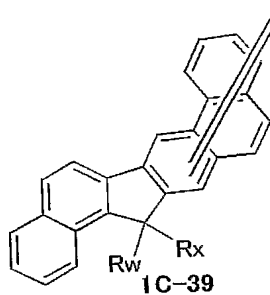
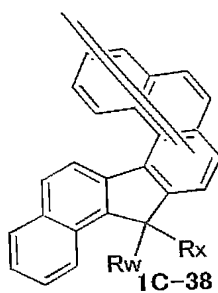
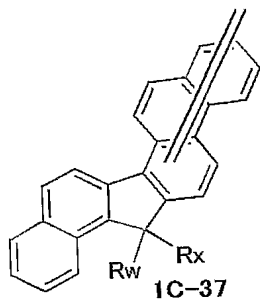
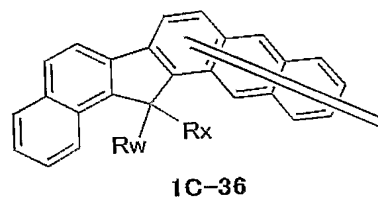
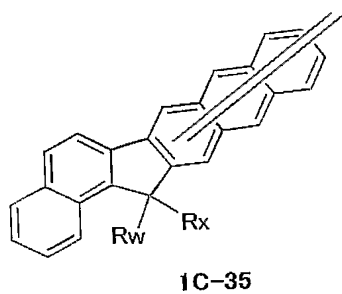
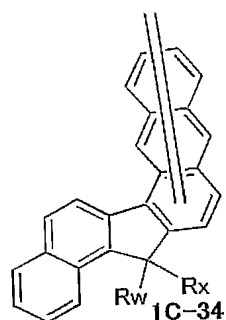
【0055】



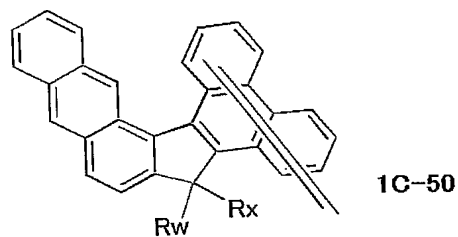
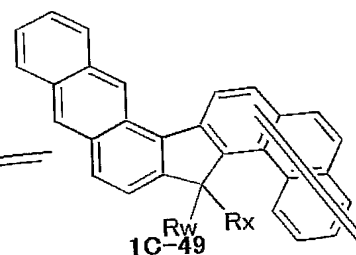
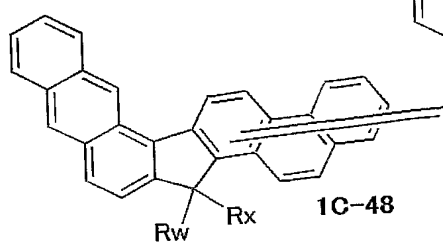
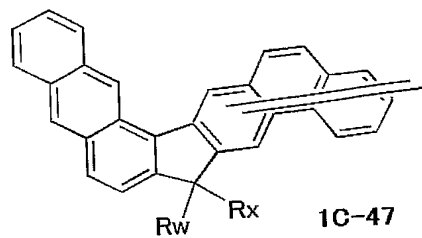
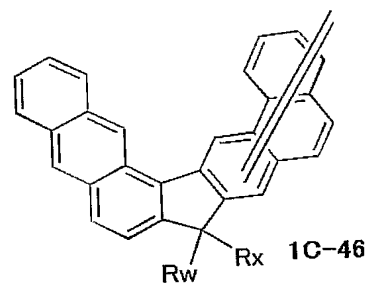
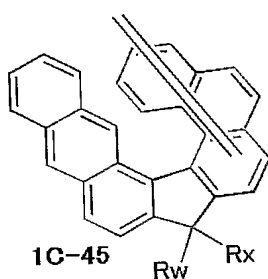
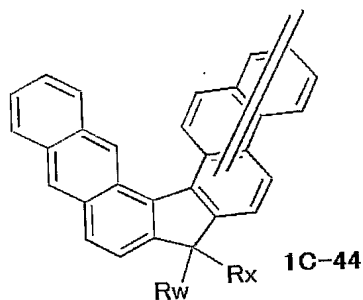
【0056】



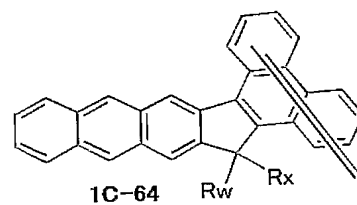
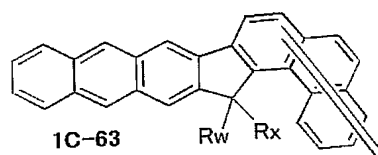
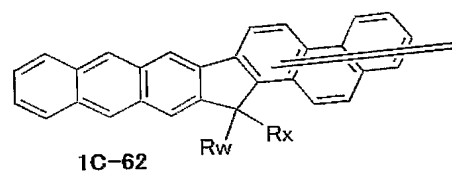
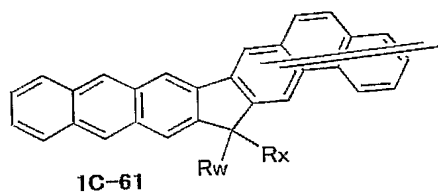
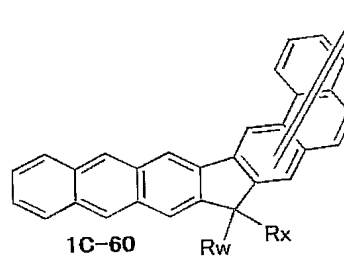
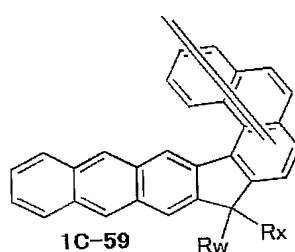
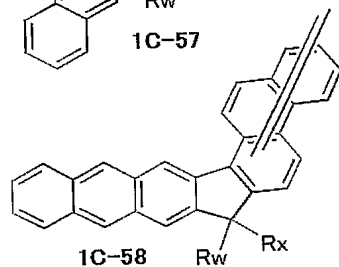
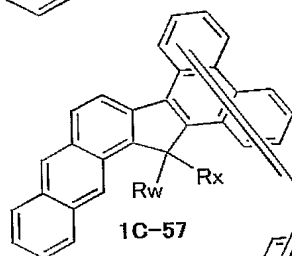
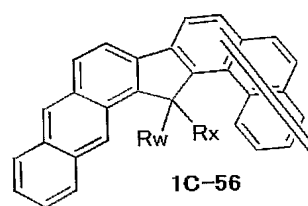
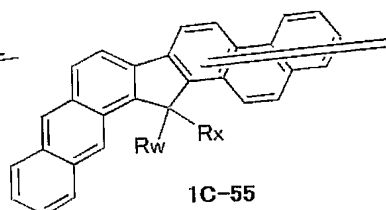
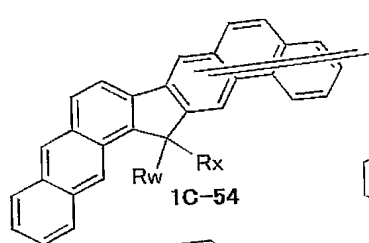
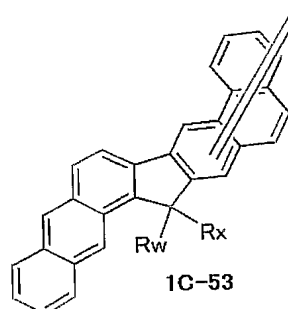
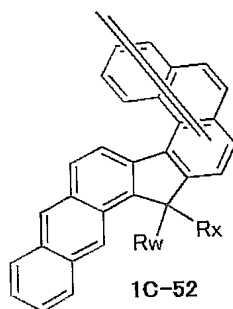
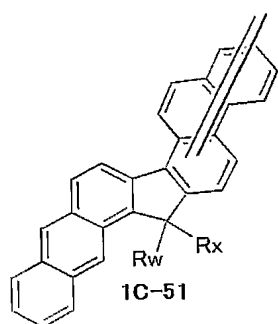
【0057】



【0058】



【0059】

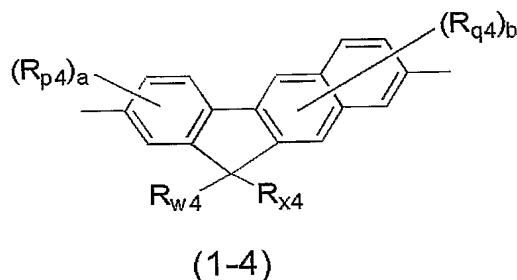
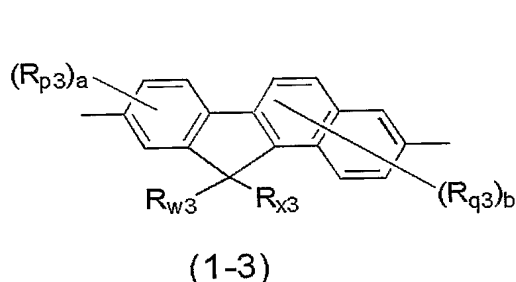
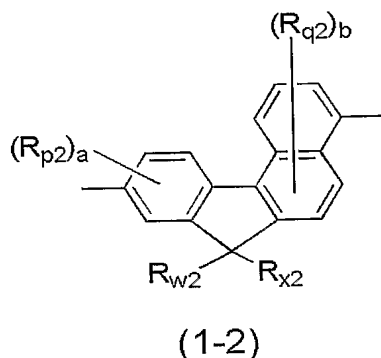
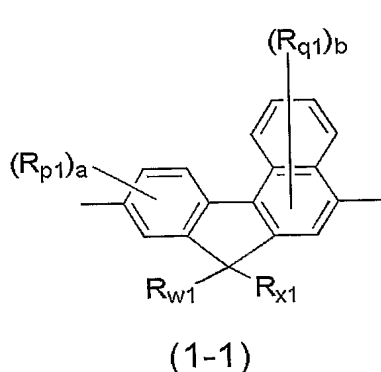


[式中、RwおよびRxは前記と同じ意味を表す。]

【0060】

上記式(1)で示される繰り返し単位において、好ましくは、2つの結合手がそれぞれA環およびB環上に一つずつ存在するものであり、より好ましくは、A環とB環が、それぞれベンゼン環とナフタレン環との組合せからなるものである。

中でも、下記式(1-1)、(1-2)で示される繰り返し単位、(1-3)、(1-4)で示される繰り返し単位が好ましい。



〔式中、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。 a は0～3の整数を表し、 b は0～5の整数を表す。 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} 、 R_{x2} 、 R_{w3} 、 R_{x3} 、 R_{w4} および R_{x4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{w1} と R_{x1} 、 R_{w2} と R_{x2} 、 R_{w3} と R_{x3} 、 R_{w4} と R_{x4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【0061】

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)または(1-4)において、 R_{p1} 、 R_{q1} 、 R_{p2} 、 R_{q2} 、 R_{p3} 、 R_{q3} 、 R_{p4} および R_{q4} としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、フッ素原子、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基がさらに好ましい。

【0062】

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)において、 R_{w1} 、 R_{x1} 、 R_{w2} 、 R_{x2} 、 R_{w3} 、 R_{x3} 、 R_{w4} および R_{x4} としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、フッ素原子、

アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基がより好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基がさらに好ましい。アルキル基、アルコキシ基、アリール基として、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等の炭素数が通常1~20程度の直鎖、分岐または環状のアルキル基、

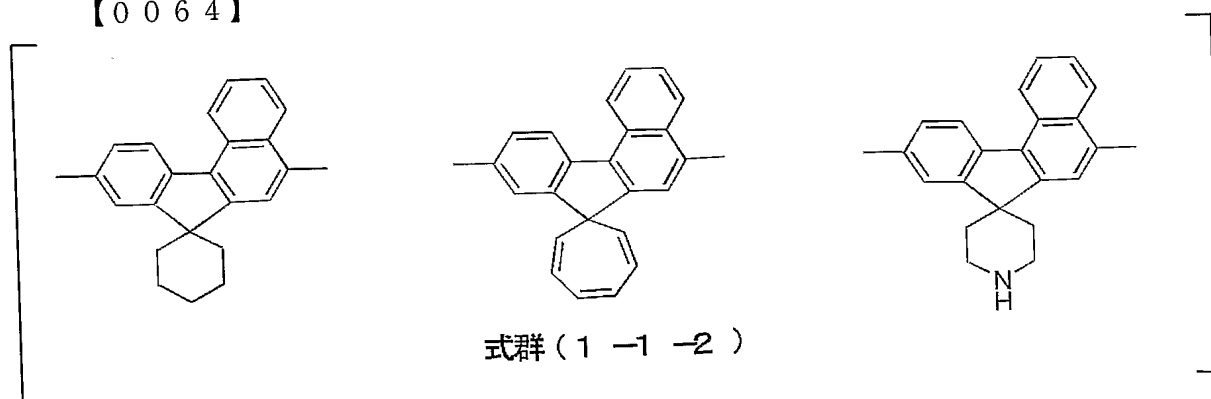
メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基等の炭素数が通常1~20程度のアルコキシ基、

フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基等の炭素数が通常6~60程度のアリール基等が例示される。ここに、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的にはメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、i-プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、i-ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが例示される。

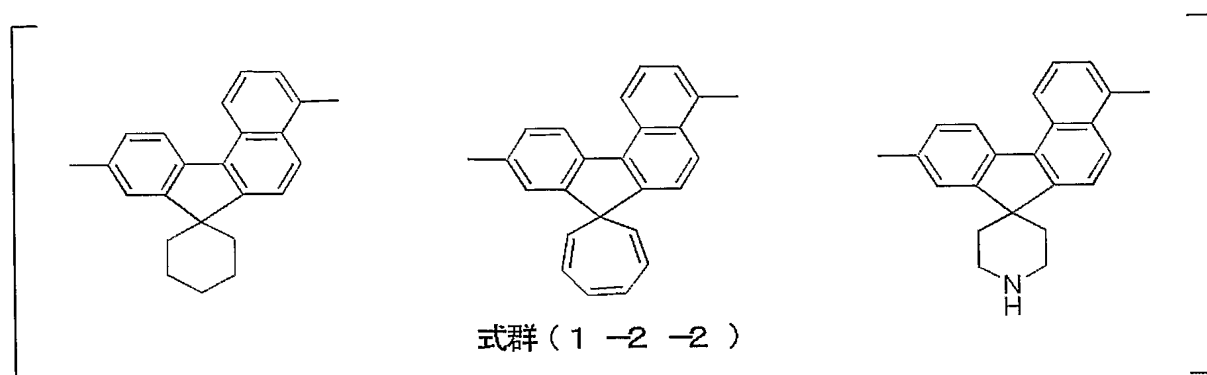
【0063】

上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位の実例として、 R_{w1} と R_{x1} 、 R_{w2} と R_{x2} 、 R_{w3} と R_{x3} 、 R_{w4} と R_{x4} がそれぞれ互いに結合して環を形成しているものとしては、それぞれ、下記式群(1-1-2)、(1-2-2)、(1-3-2)および(1-4-2)が例示される。

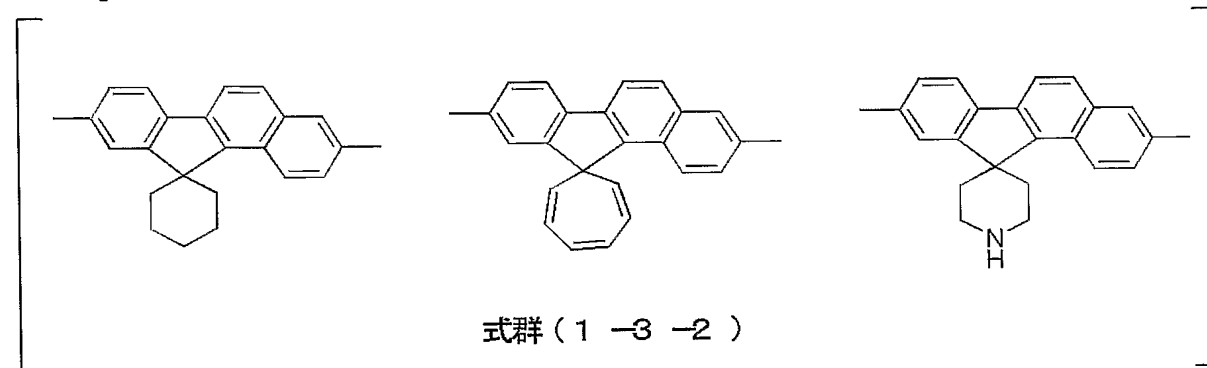
【0064】



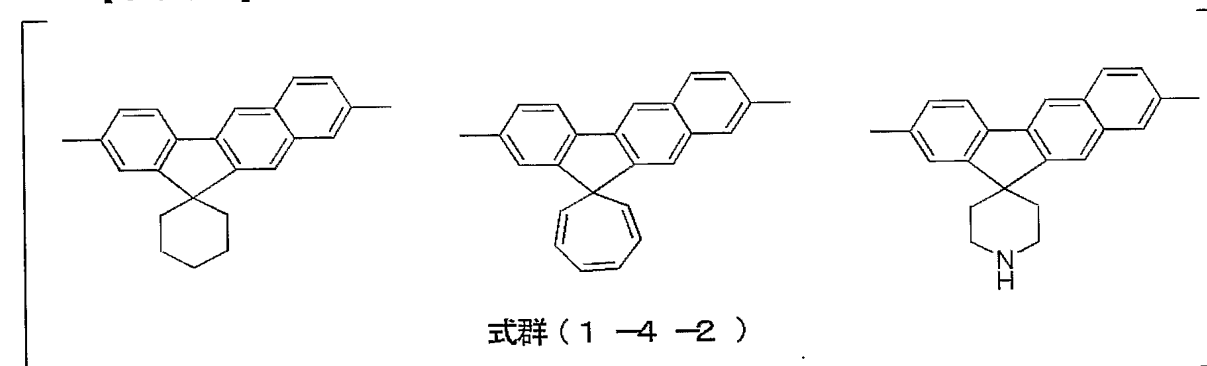
【0065】



【0066】



【0067】



【0068】

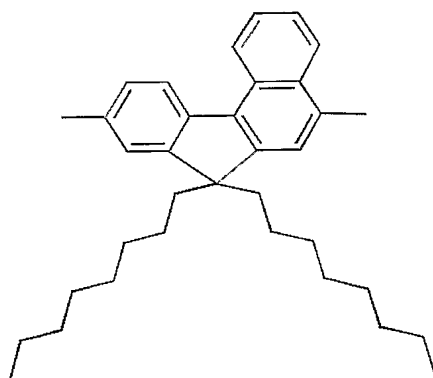
上記式 (1-1) および (1-2) において、 $a = b = 0$ であることが、高分子量化の観点および耐熱性向上の観点から好ましい。

【0069】

本発明の高分子化合物のなかで、原料化合物の合成の容易さからは、式 (1-1)、(1-3)、(1-4) で示される繰り返し単位を含むものが好ましく、さらに好ましくは式 (1-1) である。

【0070】

合成した高分子化合物の溶解性を向上させる観点から、 R_{w1} 、 R_{x1} はアルキル基が好ましく、炭素数が 3 以上のものがさらに好ましい。最も好ましくは *n*-オクチル基であり、下記式 (16) で示される構造である。



(16)

【0071】

本発明の高分子化合物としては、繰返し単位として、インデン環にナフタレン環が縮合してなる構造を有し、該インデン環の5員環と該ナフタレン環とは、共通原子として2個の炭素原子を持ち、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物があげられる。『該インデン環の5員環と該ナフタレン環とは、共通原子として2個の炭素原子を持ち、』とは、言い換えれば、『該インデン環の5員環と該ナフタレン環が、該5員環の隣接する2個の炭素原子を共有し、』ということである。

【0072】

本発明の高分子化合物が有する繰返し単位(1)の量の合計は、本発明の高分子化合物が有する全繰返し単位の合計の通常1モル%以上100モル%以下であり、20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上100モル%以下であることがさらに好ましい。

【0073】

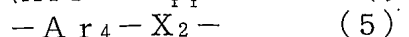
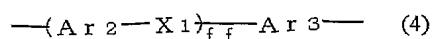
本発明の高分子化合物の中で、繰返し単位として式(1)で示される繰返し単位を2種類有するものとしては、2種の繰返し単位であって、繰返し単位の置換基を除いた環構造が同一で、芳香環上の置換基の有無、置換基の種類、 R_w および R_x のいずれかが異なる2種の繰返し単位(繰返し単位(a)(b)呼ぶ)からなる共重合体であるものが挙げられる。この共重合体は、繰返し単位(a)のみからなる単独重合体、繰返し単位(b)のみからなる単独重合体に比べて溶解性に優れ得る。

具体的には、上記式(1-1)から選ばれる2種からなる共重合体、上記式(1-2)から選ばれる2種からなる共重合体、上記式(1-3)から選ばれる2種からなる共重合体、上記式(1-4)から選ばれる2種からなる共重合体等があげられる。

中でも、高分子化合物の製造時における反応性の制御しやすさの観点からは、(a)(b)として、芳香環上に置換基を有しないかまたは、芳香環上の置換基は同一であるものであって、 R_w および/または R_x で示される基が異なるものを有する共重合体が好ましい。

【0074】

本発明の高分子化合物は、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点、耐熱性を向上させる観点等から、本発明の高分子化合物が有する繰返し単位(1)に加え、それ以外の繰返し単位を1種類以上含む共重合体が好ましい。繰返し単位(1)以外の繰返し単位としては、下記式(3)、式(4)、式(5)または式(6)で示される繰返し単位が好ましい。



式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-C(R_9)=C(R_{10})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、または $-(Si(R_{12})R_{13})_m-$ を示す。 R_9 および R_{10} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 f は1または2を示す。 m は1~12の整数を示す。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

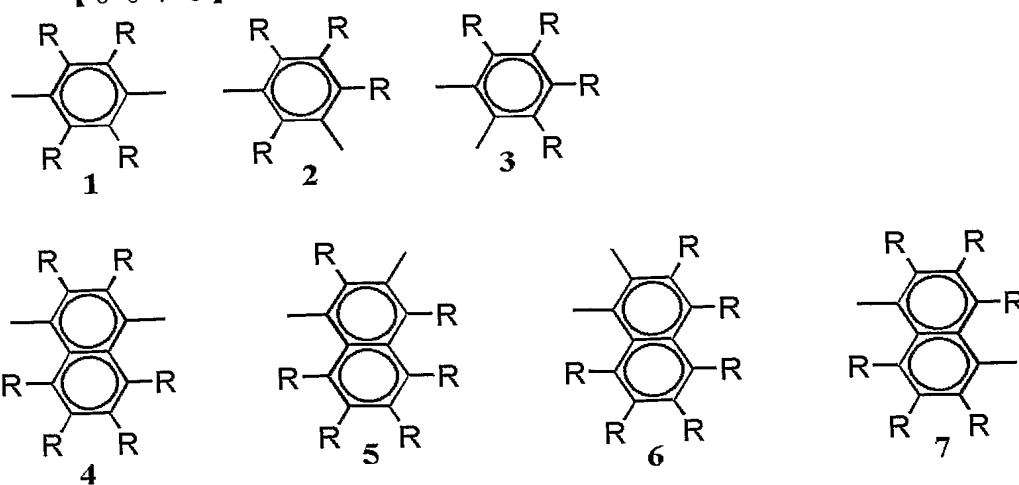
【0075】

ここでアリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

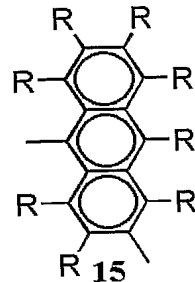
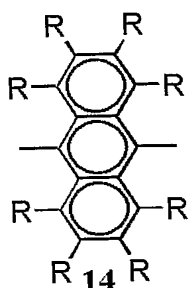
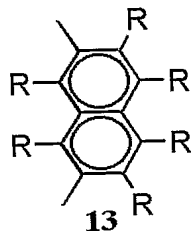
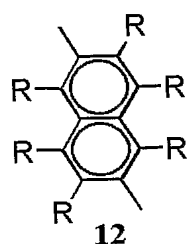
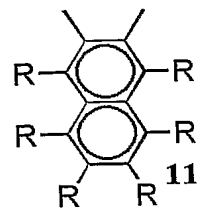
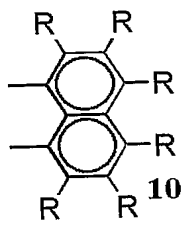
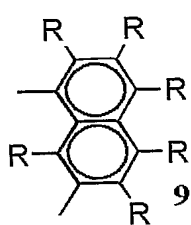
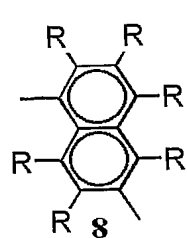
アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは6~20である。また、アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6~100程度である。

アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1~3）、ナフタレンジイル基（下図の式4~13）、アントラセレンジイル基（下図の式14~19）、ビフェニル基（下図の式20~25）、フルオレンジイル基（下図の式26~38）、ターフェニレンジイル基（下図の式29~35）、スチルベンジイル（下図の式A~D）、ジスチルベンジイル（下図の式E、F）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基、スチルベンジイル基が好ましい。

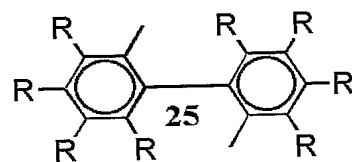
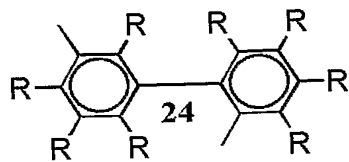
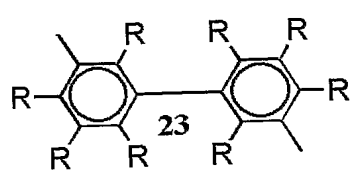
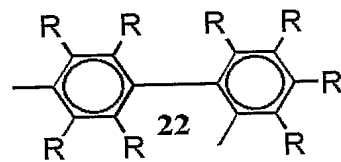
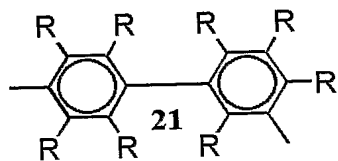
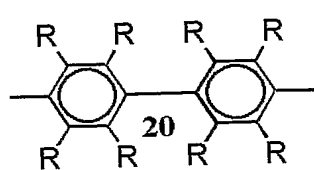
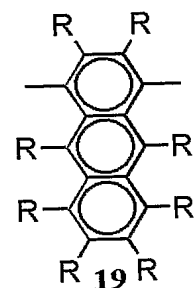
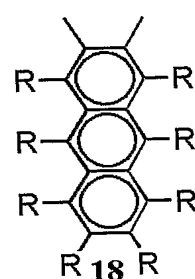
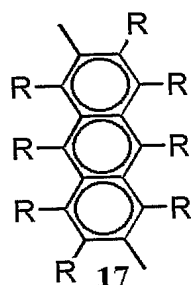
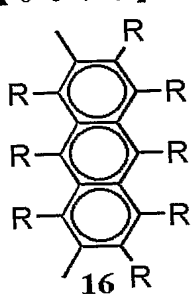
【0076】



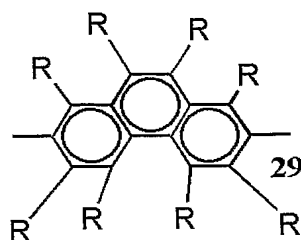
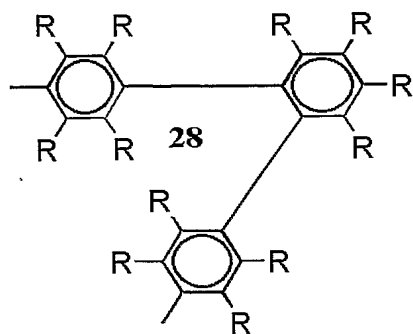
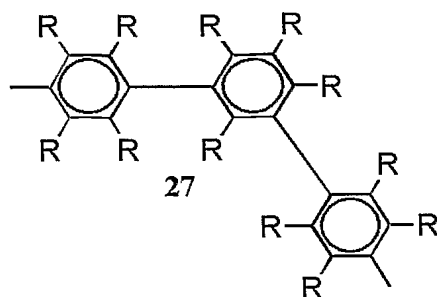
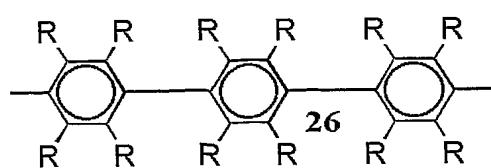
【0077】



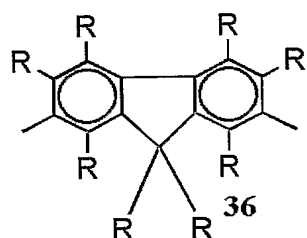
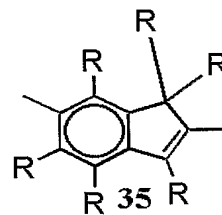
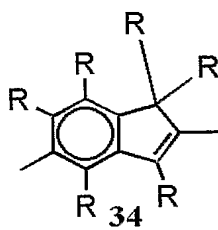
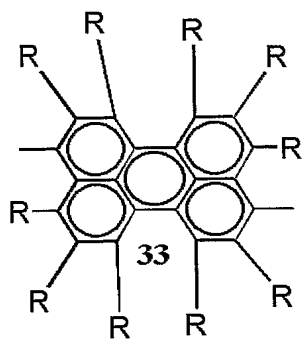
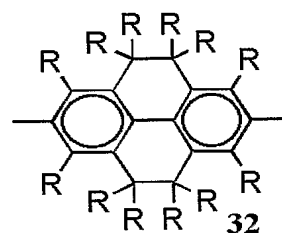
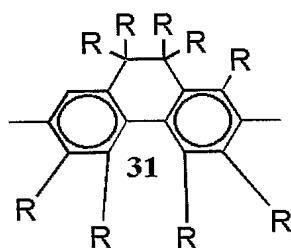
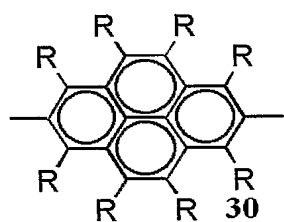
【0078】



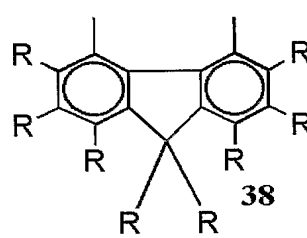
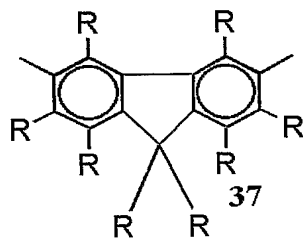
【0079】

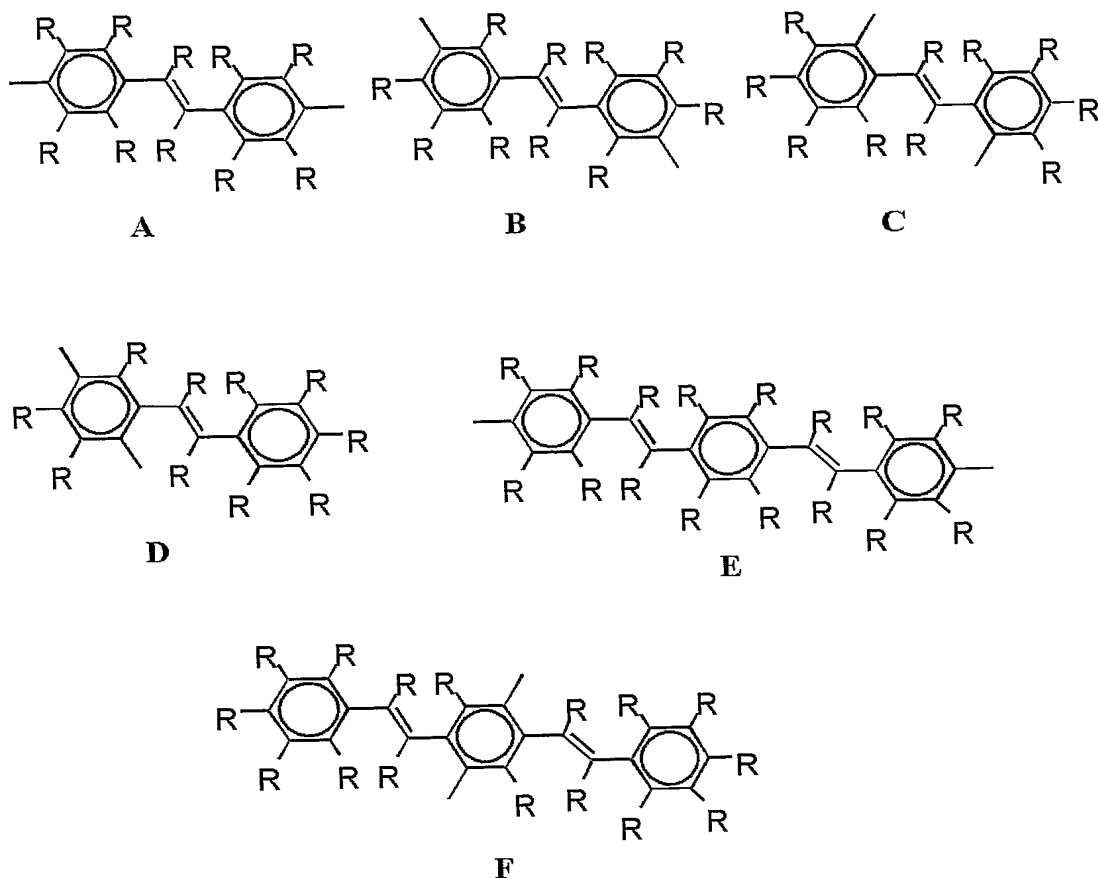


【0080】



【0081】





【0082】

また、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄における2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。2価の複素環基の中では、芳香族複素環基が好ましい。

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

2価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常3～60程度である。また、2価の複素環基の置換基を含めた全炭素数は、通常3～100程度である。

【0083】

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジリルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。

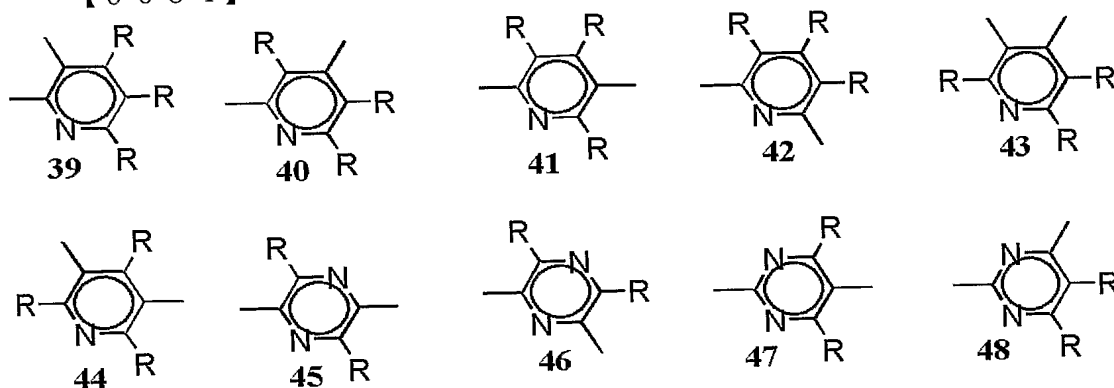
ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含む5員環縮合複素基：（下図の式99

～108) が挙げられる。

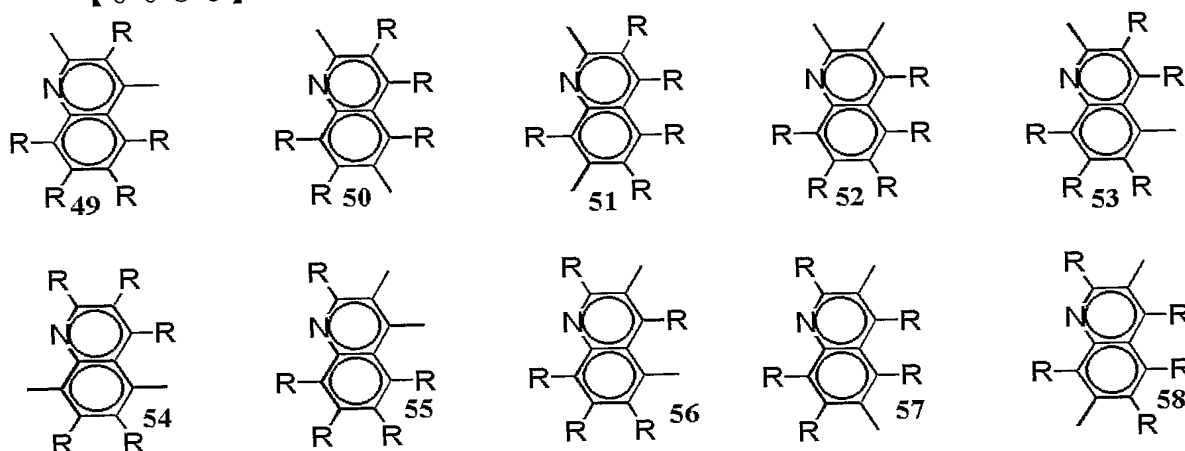
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：(下図の式109～113) が挙げられる。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：(下図の式113～119) が挙げられる。
ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：(下図の式120～125) が挙げられる。

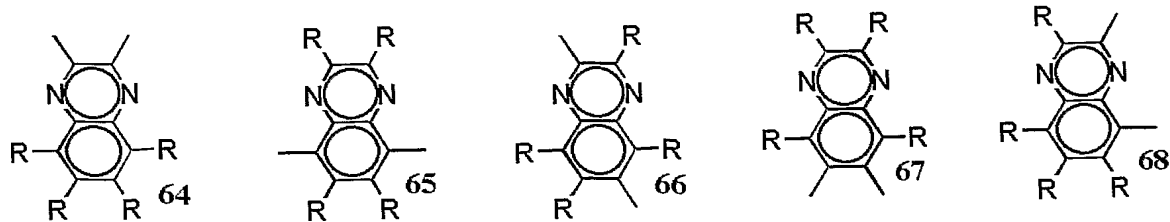
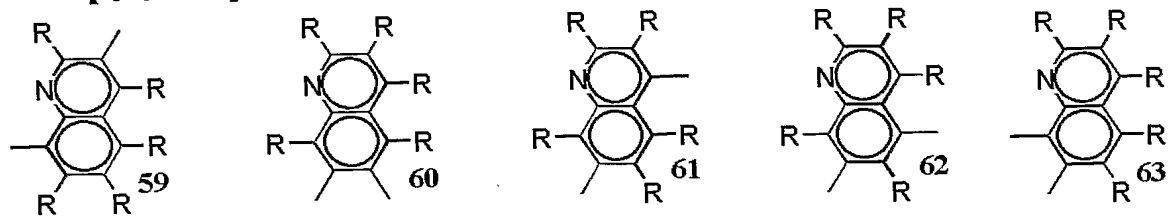
【0084】



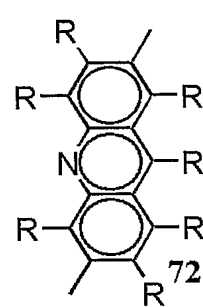
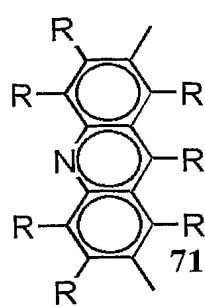
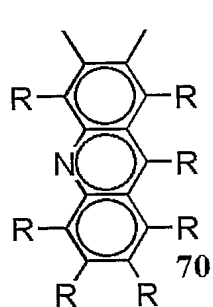
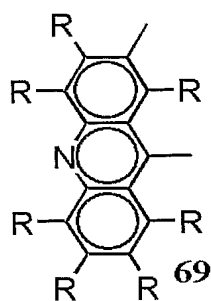
【0085】



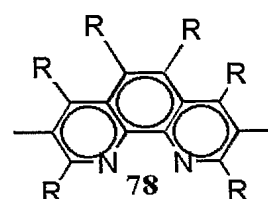
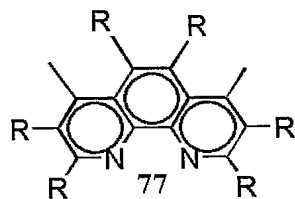
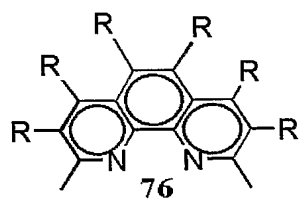
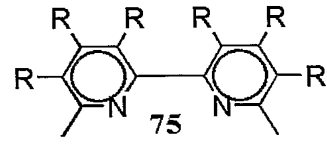
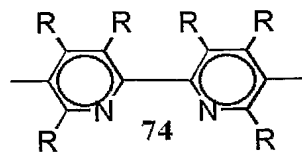
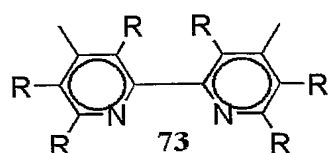
【0086】



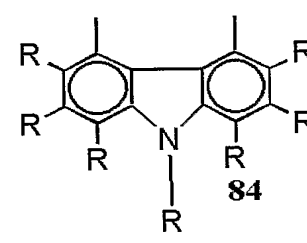
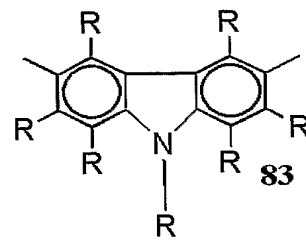
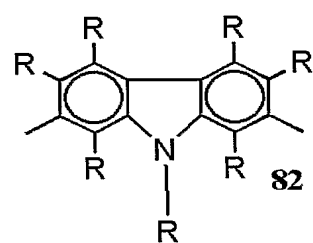
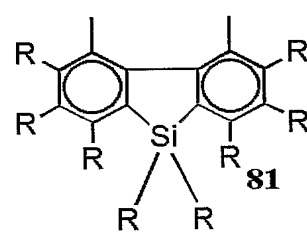
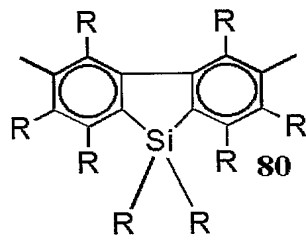
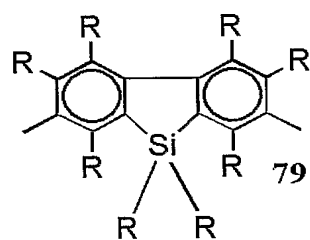
【0087】



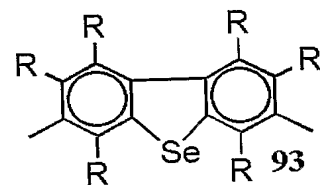
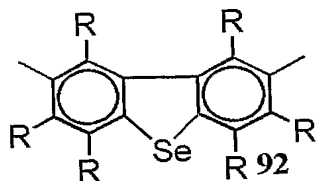
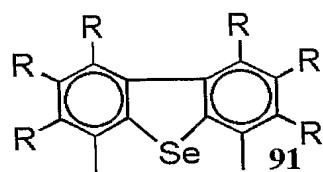
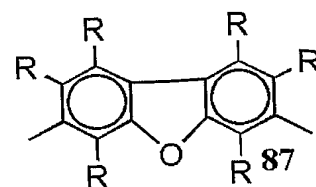
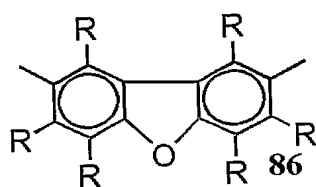
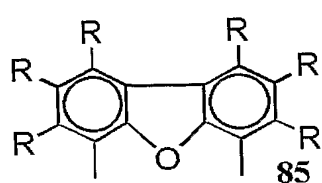
【0088】



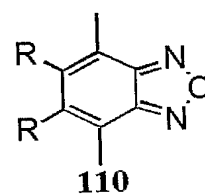
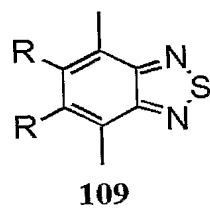
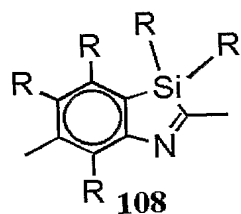
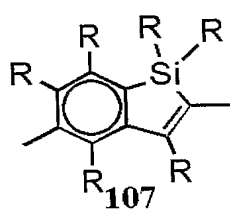
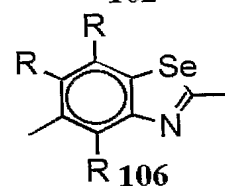
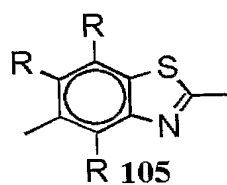
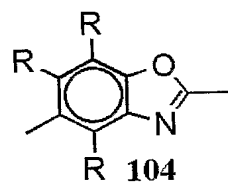
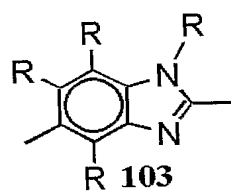
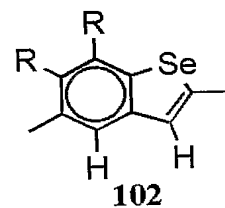
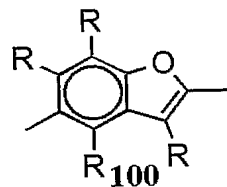
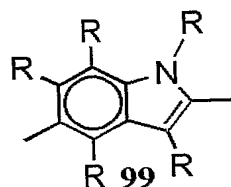
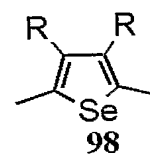
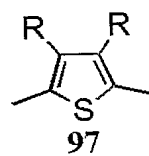
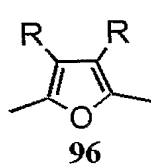
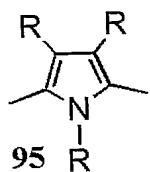
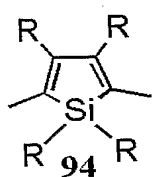
【0089】



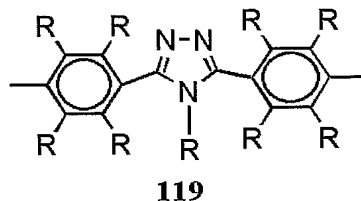
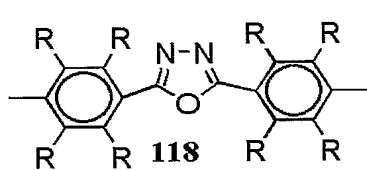
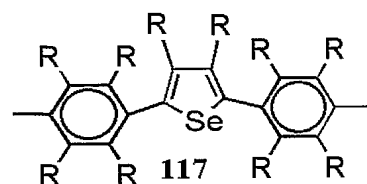
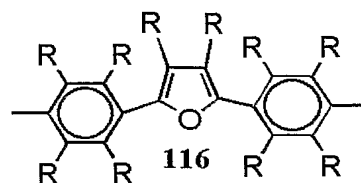
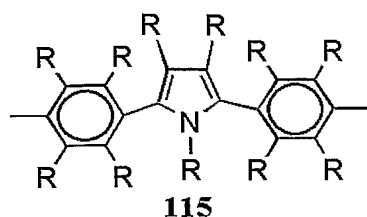
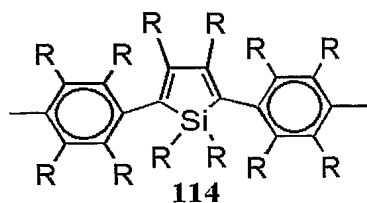
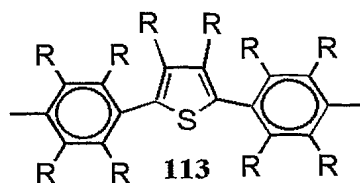
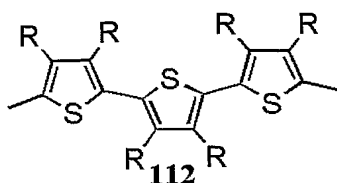
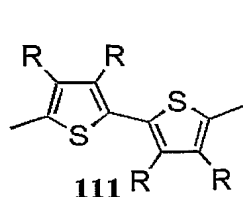
【0090】



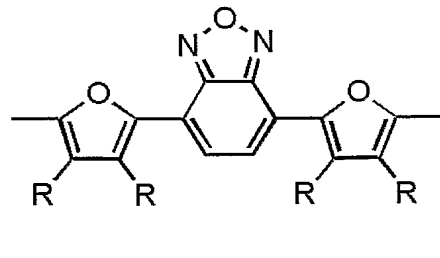
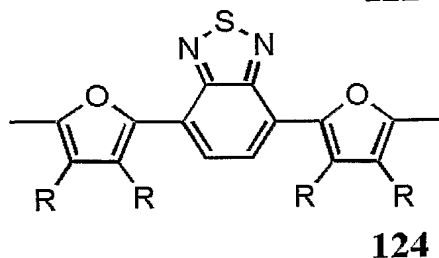
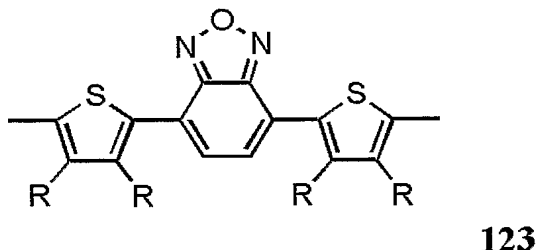
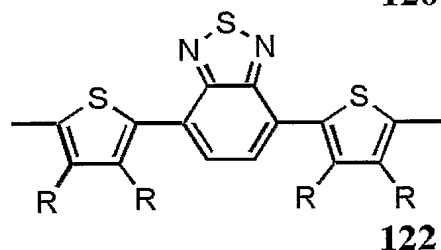
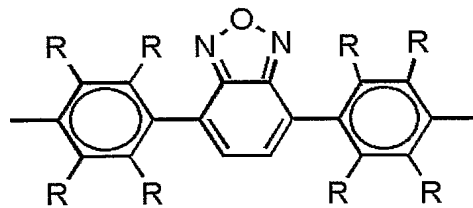
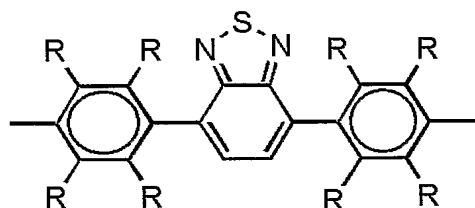
【0091】



【0092】



【0093】



【0094】

また、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄における金属錯体構造を有する2価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基である。

該有機配位子の炭素数は、通常4～60程度であり、その例としては、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよびその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

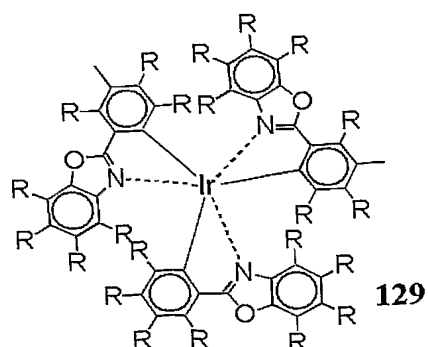
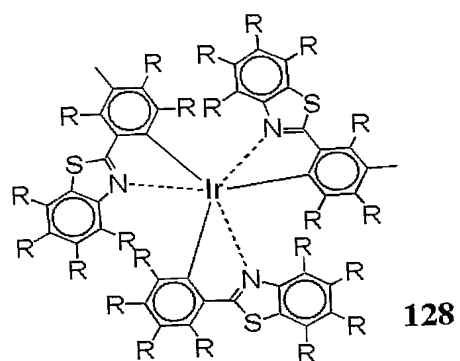
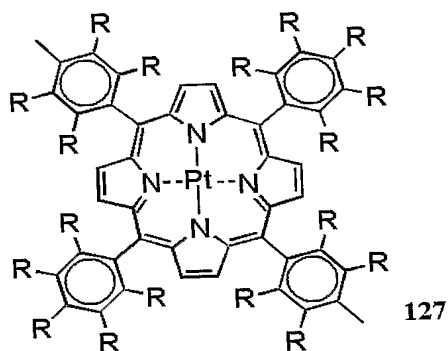
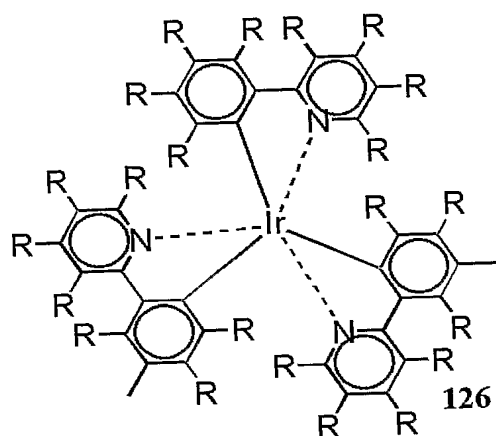
また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

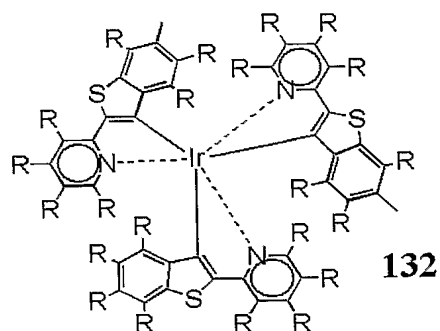
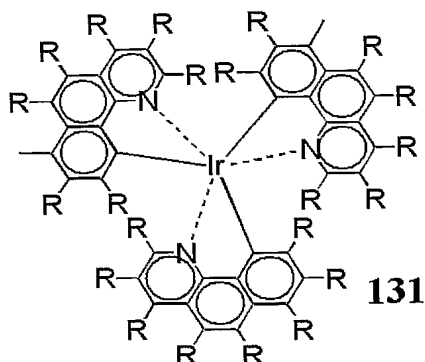
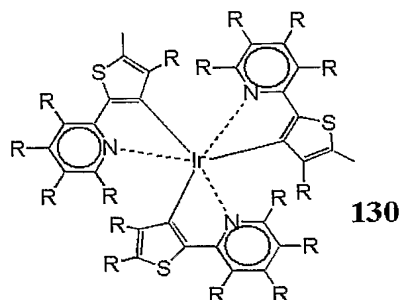
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯

体、三重項発光錯体などが挙げられる。

【0095】

金属錯体構造を有する2価の基としては、以下の(126~132)が例示される。



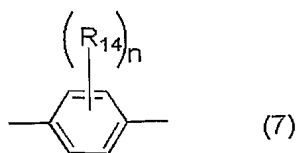


【0096】

上記の式1～132において、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アルシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。また、式1～132の基が有する炭素原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

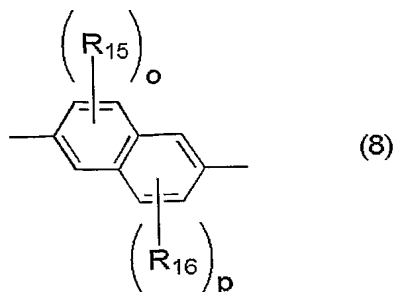
【0097】

上記式(3)で示される繰り返し単位の中では、下記式(7)、式(8)、式(9)、式(10)、式(11)、または式(12)で示される繰り返し単位が好ましい。

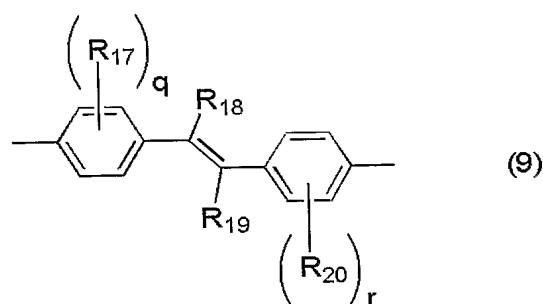


〔式中、R₁₄は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオ

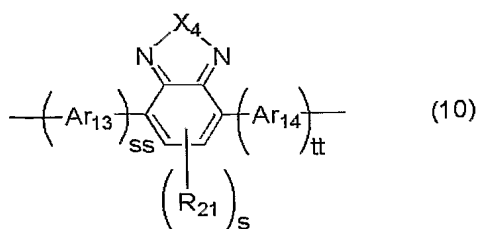
キシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。n は 0 ~ 4 の整数を示す。R₁₄ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₁₅ および R₁₆ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。o および p はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示す。R₁₅ および R₁₆ がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



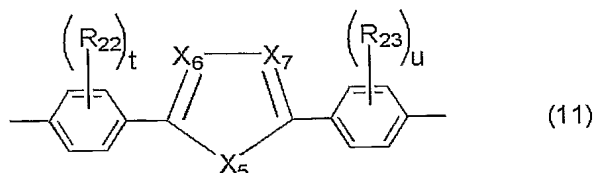
[式中、R₁₇ および R₂₀ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。q および r はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。R₁₈ および R₁₉ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。R₁₇ および R₂₀ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₂₁ は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオ

キシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。s は 0 ~ 2 の整数を示す。A r₁₃ および A r₁₄ はそれぞれ独立にアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。s s および t t はそれぞれ独立に 0 または 1 を示す。

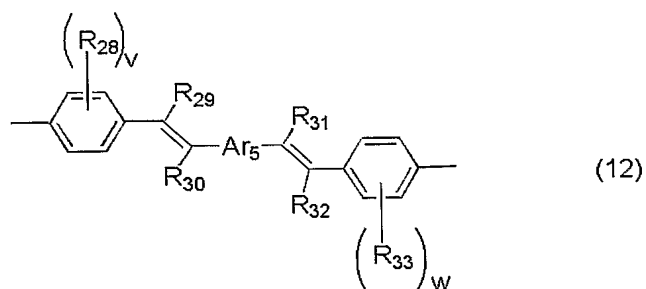
X₄ は、O、S、SO、SO₂、S e、または T e を示す。R₂₁ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]



[式中、R₂₂ および R₂₅ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。t および u はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。X₅ は、O、S、SO₂、S e、T e、N-R₂₄、または S i R₂₅ R₂₆ を示す。X₆ および X₇ は、それぞれ独立に N または C-R₂₇ を示す。R₂₄、R₂₅、R₂₆ および R₂₇ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基を示す。R₂₂、R₂₃ および R₂₇ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

式 (11) で示される繰り返し単位の中央の 5 員環の例としては、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフエン、フラン、シロールなどが挙げられる。

【0098】

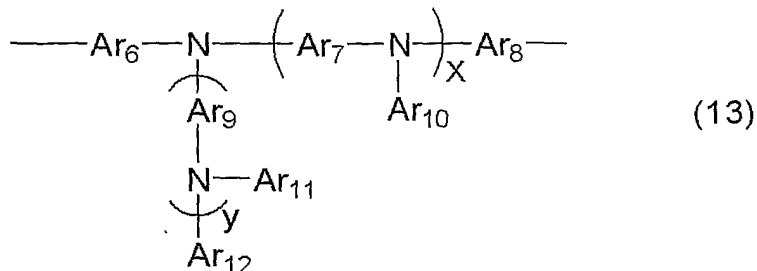


[式中、R₂₈ および R₃₃ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。v および w はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。R₂₉、R₃₀、R₃₁ および R₃₆ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。A r₅ はアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。R₂₈ および R₃₃ が

複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【0099】

また上記式(4)で示される繰り返し単位の中で、下記式(13)で示される繰り返し単位が、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点、耐熱性を向上させる観点からも好ましい。



〔式中、Ar₆、Ar₇、Ar₈およびAr₉はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を示す。Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂はそれぞれ独立にアリール基、または1価の複素環基を示す。Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂は置換基を有していてもよい。xおよびyはそれぞれ独立に0または正の整数を示す。〕

【0100】

式(1)で示される繰り返し単位と下記式(13)で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上、さらに90%である場合が最も好ましい。

【0101】

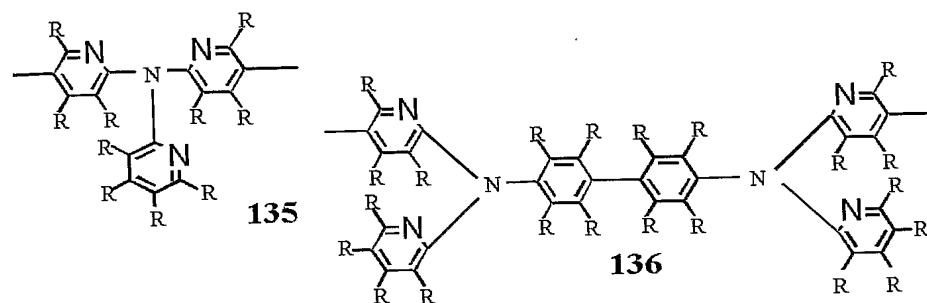
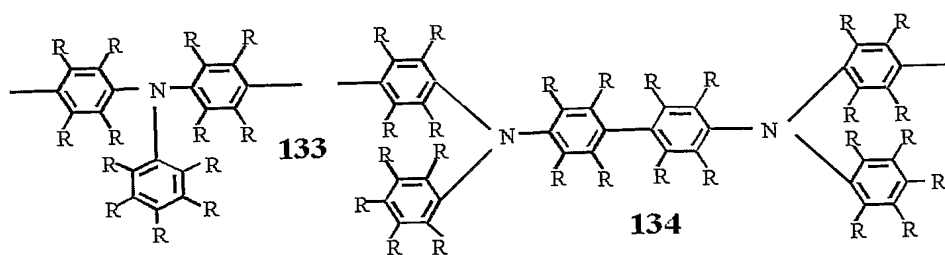
本発明において前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位を含む場合、そのモル比は98:2~60:40であることが好ましい。

蛍光強度の観点からは、前記式(13)で示される繰り返し単位が前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位の合計に対して30モル%以下であることがより好ましく、20モル%以下であることがさらに好ましい。

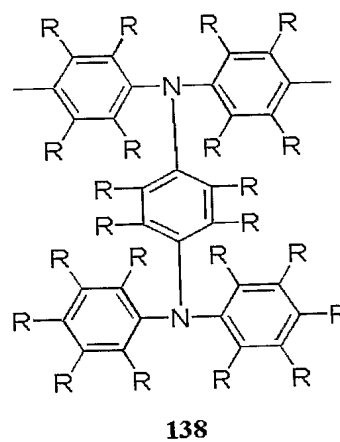
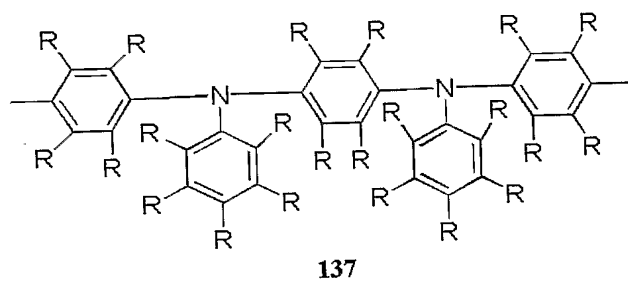
素子特性等の観点から、好ましくは95:5~70:30であり、好ましくは90:10~80:20である。

【0102】

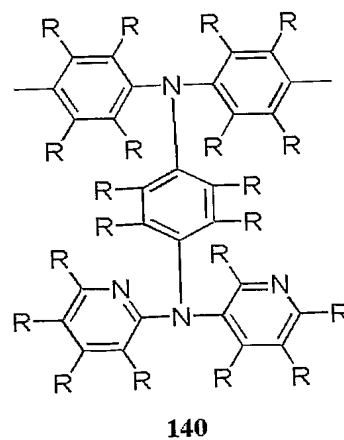
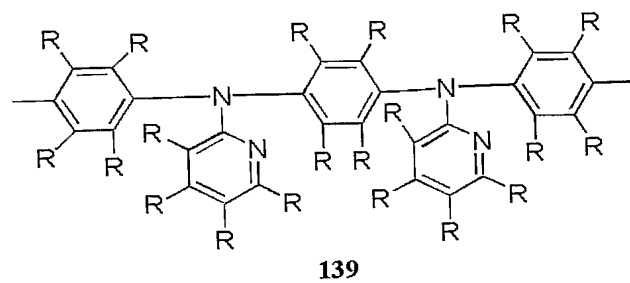
上記式(13)で示される繰り返し単位的具体例としては、以下の(式133~140)で示されるものが挙げられる。



【0103】



【0104】



【0105】

上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じである。

上記式においてRはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0106】

上記式においてRがアルキルを含む置換基においては、高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるために、1つ以上に環状または分岐のあるアルキルが含まれることが好ましい。さらに、上記式においてRがアリアル基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

上記式133～140で示される構造のうち、発光波長を調節する観点から、式(133)、(134)および(137)で示される構造が好ましい。

【0107】

上記式(13)で示される繰り返し単位において、発光波長を調節する観点、素子特性等の観点から、Ar₆、Ar₇、Ar₈およびAr₉がそれぞれ独立にアリーレン基であり、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂がそれぞれ独立にアリアル基を示すものが好ましい。

【0108】

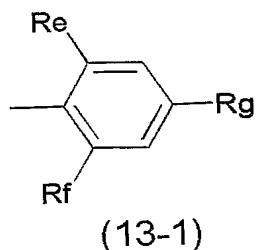
Ar₆、Ar₇、Ar₈としては、それぞれ独立に、無置換のフェニレン基、無置換のビフェニル基、無置換のナフチレン基、無置換のアントラセンジイル基である場合が好ましい。

【0109】

Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂としては、溶解性、素子特性等の観点から、それぞれ独立に、3つ以上の置換基を有するアリアル基であるものが好ましく、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂が置換基を3つ以上有するフェニル基、3つ以上の置換基を有するナフチル基または3つ以上の置換基を有するアントラニル基であるものがより好ましく、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂が置換基を3つ以上有するフェニル基であるものがさらに好ましい。

【0110】

中でも、Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂が、それぞれ独立に下記式(13-1)であり、かつ $x + y \leq 3$ であるものが好ましく、 $x + y = 1$ であるものがより好ましく、さらに好ましくは $x = 1$ 、 $y = 0$ の場合である。



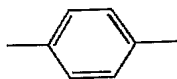
〔式中、Re、RfおよびRgは、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。〕

【0111】

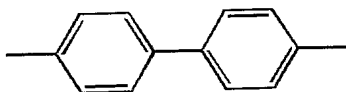
より好ましくは上記式(13-1)において、ReおよびRfがそれぞれ独立に、炭素数3以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基であり、かつRgが炭素数3～20のアルキル基、炭素数3～20のアルコキシ基、炭素数3～20のアルキルチオ基であるものが挙げられる。

【0112】

前記式(13)で示される繰り返し単位において、Ar7が下記式(19-1)または(19-2)であることが好ましい。



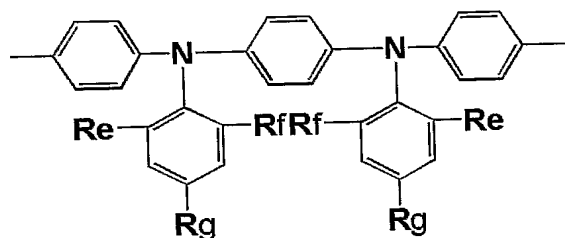
(19-1)



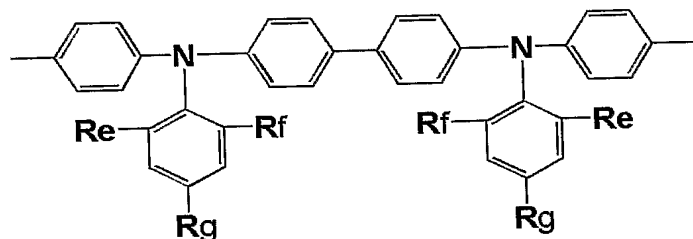
(19-2)

【0113】

上記式(13)で示される繰り返し単位として、特に好ましい具体例としては、以下の(式141～142)で示されるものが挙げられる。

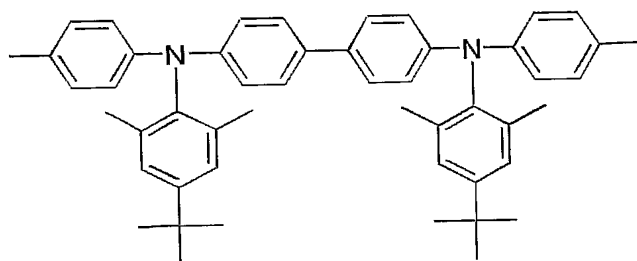


(141)

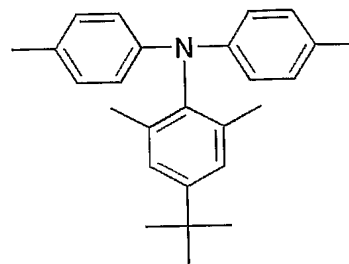


(142)

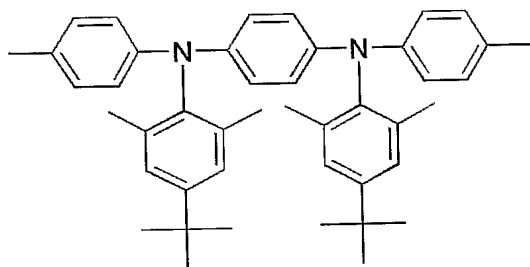
式(13)の好ましい具体例としては、発光波長を調節する観点から、下記式(17)、(19)、(20)で示される繰り返し単位が好ましい。さらに好ましくは蛍光強度の観点から、下記式(17)で示される繰り返し単位である。この場合、耐熱性がより高くなる。



(17)



(19)



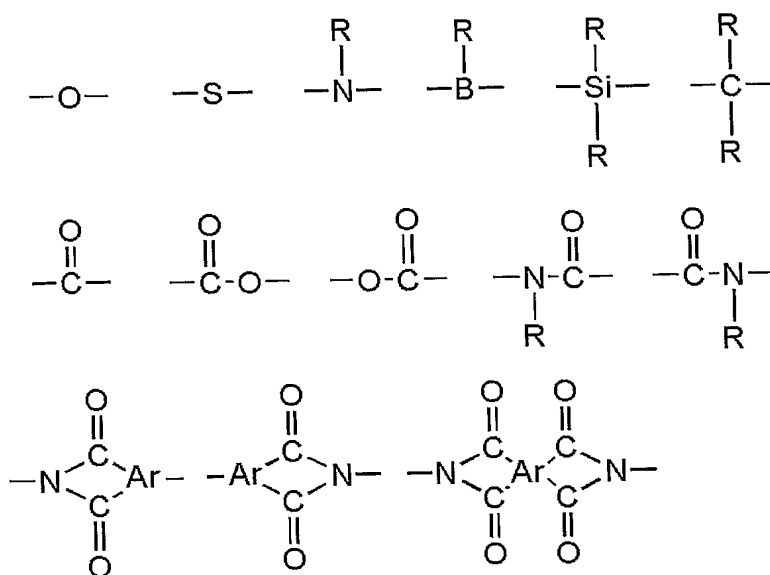
(20)

【0114】

本発明の高分子化合物の中で、繰り返し単位として式(13)で示される繰り返し単位を2種類有する場合、発光波長を調節する観点、素子特性等の観点から、 $x=y=0$ で示される繰り返し単位と $x=1$ かつ $y=0$ で示される繰り返し単位の組み合わせ、あるいは $x=1$ かつ $y=0$ で示される繰り返し単位2種の組み合わせから選ばれる場合が好ましい。

【0115】

なお、本発明の高分子化合物は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、上記式(1)、式(3)～式(13)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでもよい。また、これらの繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同一置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



【0116】

本発明の高分子化合物の中では、上記式(1)で示される繰り返し単位のいずれかのみからなるもの、上記式(1)で示される繰り返し単位から選ばれる2種以上の繰り返し単位からなるもの、実質的に上記式(1)で示される繰り返し単位から選ばれる1種以上の繰り返し単位と上記式(3)～(13)で示される繰り返し単位の1種以上とからなるものが好ましい。

これらのうち、上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位のいずれかのみからなるもの、上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位から選ばれる2種以上の繰り返し単位からなるもの、実質的に上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)および(1-4)で示される繰り返し単位から選ばれる1種以上の繰り返し単位と上記式(3)～(13)で示される繰り返し単位の1種以上とからなるものが、蛍光特性の観点からは好ましい。

さらに、式(1-1)で示される繰り返し単位のみからなるもの、式(133)、(134)および(137)で示される繰り返し単位のいずれか1種類と式(1-1)で示される繰り返し単位とからなるものが好ましく、さらに好ましくは、式(134)および式(137)で示される繰り返し単位のいずれか1種類と式(1-1)で示される繰り返し単位とからなるものである。特に好ましくは、式(1-1)で示される繰り返し単位と式(134)で示される繰り返し単位とからなるものである。

特に好ましくは、実質的に式(16)で示される繰り返し単位のみからなるもの、式(16)で示される繰り返し単位と式(17)で示される繰り返し単位のみからなるもの、および式(16)で示される繰り返し単位と式(20)で示される繰り返し単位のみからなるものである。

【0117】

また、本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光またはりん光の量子収率の高い高分子発光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0118】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、

特開平 9-45478 号公報の化 10 に記載の置換基等が例示される。

【0119】

発光素子等を作成するための様々なプロセスに耐えうる為には、高分子化合物のガラス転移温度は 100℃ 程度以上であることが好ましい。

【0120】

本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ である。さらに、成膜性を向上させる観点から、 10^5 以上が好ましい。同じく高分子化合物の成膜性を向上させる観点から、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が 3 以上 12 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 4 以上 10 以下である。

【0121】

繰り返し単位が前記式 (16) のみの構造からなる場合、GPC の溶出曲線が実質的に単峰性で、分散度が 2 以上 7 以下であることが好ましく、4 以上 7 以下であることがより好ましい。

【0122】

実質的に上記式 (16) と、前記式 (17) で示される構造のみである場合、GPC の溶出曲線が 2 つのピークを持ち、分散度が 6 以上 8 以下であることが好ましい。

【0123】

GPC の溶出曲線は、一般的には GPC (ゲルパーミッションクロマトグラフィー) により測定される。本発明における GPC の溶出曲線の測定は、GPC の移動相としてテトラヒドロフランを用い、0.6 mL/min の流速で流した。また、カラムは、TSK gel Super HM-H (東ソー製) 2 本と TSK gel Super H2000 (東ソー製) 1 本を直列に繋げ、検出器には示差屈折率検出器を用いて行った。

【0124】

実質的に上記式 (16) で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物の GPC の溶出曲線は、左右対称に近い単峰形であることが好ましい。素子特性の再現性を観点から、GPC の溶出曲線においてピークトップを境とした左側の溶出曲線の面積と右側の溶出曲線の面積の差が、左右のうち小さい方の面積の値に対して、0.5 以下であることが好ましく、0.3 以下であることがより好ましい。また、ピークトップを境にして右側（低分子量側）の面積が左側（高分子側）の面積よりも小さいことが好ましい。

【0125】

高分子化合物の分散度は、重量平均分子量を数平均で割った値である。分散度 7 以下であることが好ましく、2 以上 7 以下であることが好ましく、4 以上 7 以下であることがさらに好ましい。

【0126】

繰り返し単位が上記式 (16) と上記式 (17) で示される構造のみの高分子化合物の場合、素子特性の観点から、GPC の溶出曲線が 2 山になっていることが好ましい。また、分散度は 6 以上 8 以下であることが好ましい。

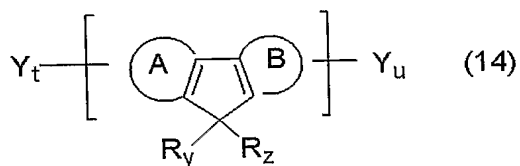
【0127】

本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に 0.1 重量% 以上溶解させることができる。

【0128】

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、例えば、式 (14)

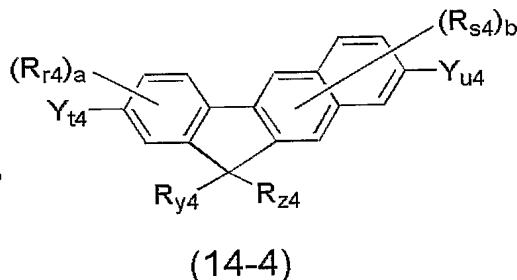
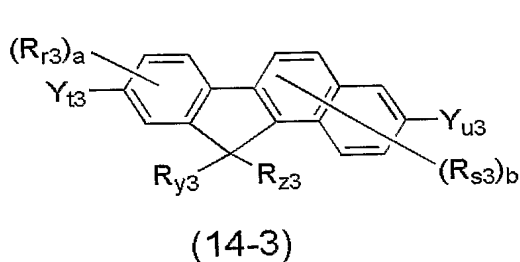
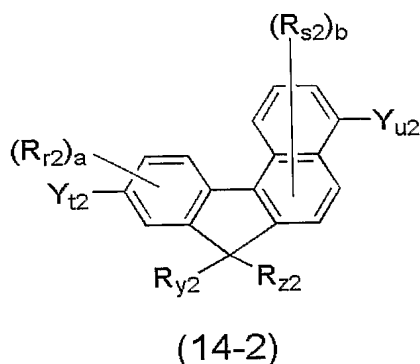
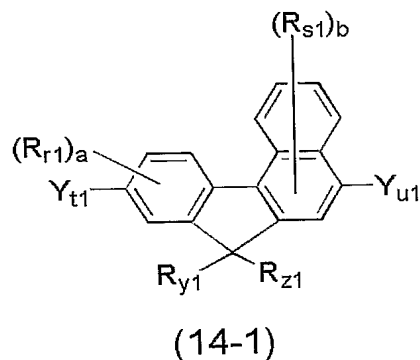


で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。

【0129】

、式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物は、

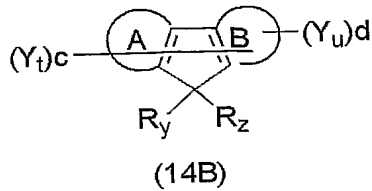
(14)として、式(14-1)、(14-2)、(14-3)または(14-4)



〔式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 a は0～3の整数を表し、 b は0～5の整数を表し、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} および R_{s4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} および R_{z4} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表し、 R_{y1} と R_{z1} 、 R_{y2} と R_{z2} 、 R_{y3} と R_{z3} 、 R_{y4} と R_{z4} はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を表す。〕で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。

【0130】

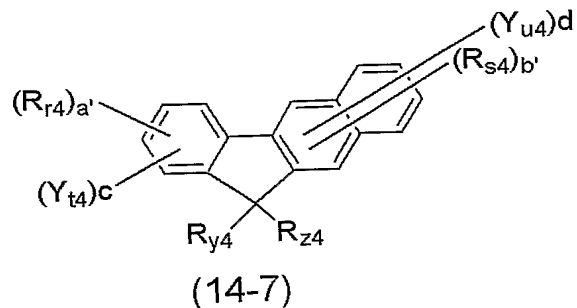
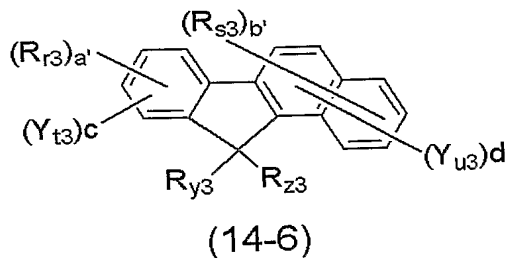
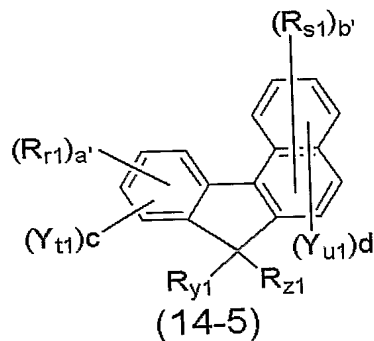
また、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある高分子化合物やデンドリマーを製造する場合においては、下記式(14B)で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。



[式中、 R_y 、 R_z 、 Y_t 、 Y_u はそれぞれ前記と同様の意味を表す。 c は0～3の整数を表し、 d は0～5の整数を表し、かつ $3 \leq c + d \leq 6$ を満たす整数を表し、好ましくは $3 \leq c + d \leq 4$ を満たす整数を表す。 Y_t 、 Y_u が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる。

【0131】

式(14B)で示される原料としては、好ましくは、下記式(14-5)、(14-6)、(14-7)で示される化合物が挙げられる。

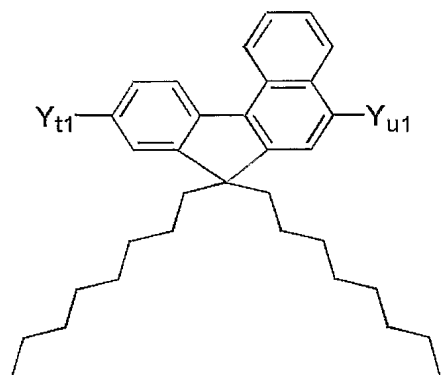


[式中、 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 R_{y2} 、 R_{z2} 、 R_{y3} 、 R_{z3} 、 R_{y4} 、 R_{z4} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} は前記と同じ意味を表し、 a' および c はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 b' は0～5の整数を表し、 c は0～3の整数を表し、 d は0～5の整数を表し、 $a' + c \leq 4$ 、 $b' + d \leq 6$ 、 $3 \leq c + d \leq 6$ である。 R_{r1} 、 R_{s1} 、 R_{r2} 、 R_{s2} 、 R_{r3} 、 R_{s3} 、 R_{r4} 、 R_{s4} 、 R_{y1} 、 R_{z1} 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【0132】

上記式(14-1)～(14-7)において、耐熱性を向上させる観点から、 $a = b = a' = b' = 0$ であることが好ましい。

中でも、化合物の合成の容易さの観点から、式(14-1)で示される化合物が好ましい。さらに好ましくは、式(26)で示される化合物である。



(26)

[式中、 Y_{t1} および Y_{u1} は前記と同じ意味を表す]

【0133】

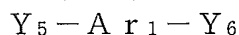
また、本発明の高分子化合物が、式(1)以外の繰り返し単位を有する場合には、式(1)以外の繰り返し単位となる、2個の縮合重合に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

【0134】

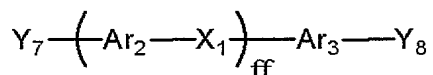
上記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物としては、下記式(21)～(24)の化合物が例示される。

上記式(14)で示される化合物に加えて、下記式(21)～(24)のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより

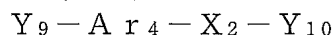
式(21)



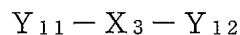
式(22)



式(23)



式(24)

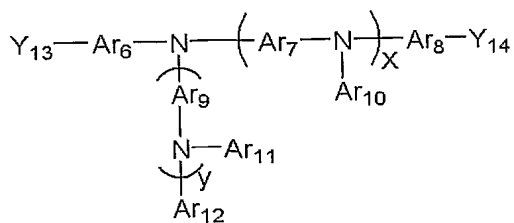


[式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 ff 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じである。 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} 、および Y_{12} はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を示す。]

上記式(1)で示される単位に加えて、順に(3)、(4)、(5)または(6)の単位を1つ以上有する高分子化合物を製造することができる。

【0135】

また、上記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、上記式(13)に対応する2個の縮合に関与する置換基を有する化合物としては、下記式(15-1)で示される化合物があげられる。



(15 - 1)

〔式中、 A_{r6} 、 A_{r7} 、 A_{r8} 、 A_{r9} 、 A_{r10} 、 A_{r11} 、 A_{r12} 、 x および y の定義および好ましい例については前記と同じ。 Y_{13} および Y_{14} はそれぞれ独立に縮合重合に関与する置換基を示す。〕

【 0 1 3 6 】

【0136】
本発明の製造方法において、縮合重合に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、 $-B(OH)_2$ 、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

【 0 1 3 7 】

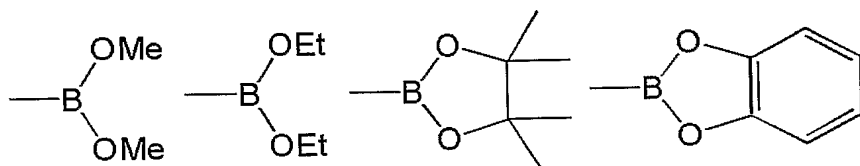
ここに、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

【 0 1 3 8 】

【0138】
アルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

【0 1 3 9】

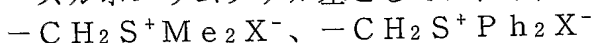
【0139】
 ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。

【0 1 4 0】

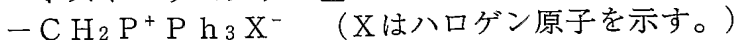
スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(Xはハロゲン原子を示し、Phはフェニル基を示す。)

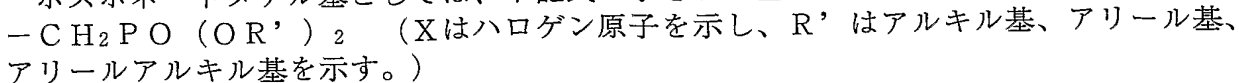
【 0 1 4 1 】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【 0 1 4 2 】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【 0 1 4 3 】

【0143】
モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【 0 1 4 4 】

【0144】縮合重合に關与する置換基として好ましい置換基は重合反應の種類によって異なるが、

例えばYamamotoカップリング反応など0価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。またSuzukiカップリング反応などニッケル触媒あるいはパラジウム触媒を用いる場合には、アルキルスルホネート基、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ などが挙げられる。

【0145】

本発明の製造方法は、具体的には、モノマーとなる、縮合重合に関与する置換基を複数有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で行うことができる。例えば、“オルガニックリアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリーアンドサンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニックシンセシス (Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリーアンドサンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカルレビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナルオブオルガノメタリックケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁 (1999年)、マクロモレキュラーケミストリーマクロモレキュラーシンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年)などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0146】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる方法としては、上記式 (14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、(14-7)、(21)、(22)、(23)、(24) (15-1) で表される化合物の縮合重合に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることにより製造できる。

本発明の高分子化合物が縮合重合において、二重結合を生成する場合は、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物のWittig反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が縮合重合によって主鎖に三重結合を生成する場合には、例えば、Heck反応、Sonogashira反応が利用できる。

【0147】

また、二重結合や三重結合を生成しない場合には、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)錯体により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0148】

これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Knoevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0149】

本発明の高分子化合物はその繰り返し単位において、式(1)に示されるように、非対称な骨格を有しているため、高分子化合物に繰り返し単位の向きが存在する。これらの繰り返し単位の向きを制御する場合には、例えば、該当するモノマーの縮合重合に関与する置換基および用いる重合反応の組合せを選択して、繰り返し単位の向きを制御して重合する方法などが例示される。

【0150】

本発明の高分子化合物において、2種類以上の繰り返し単位のシーケンスを制御する場合には、目的とするシーケンスの中での繰り返し単位の一部または全部を有するオリゴマーを合成してから重合する方法、用いるそれぞれのモノマーの、縮合重合に関与する置換基および用いる重合反応を選択して、繰り返し単位のシーケンスを制御して重合する方法などが例示される。

【0151】

本発明の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基(Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} および Y_{12})がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基から選ばれ、ニッケルゼロ価錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

原料化合物としては、ジハロゲン化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物、ビス(アリールアルキルスルホネート)化合物あるいはハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

【0152】

この場合、例えば原料化合物としてハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物を用いることにより、繰り返し単位の向きやシーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

【0153】

また、本発明の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基(Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} および Y_{12})がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基から選ばれ、全原料化合物が有する、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計(J)と、ホウ酸基($-B(OH)_2$)およびホウ酸エステル基のモル数の合計(K)の比が実質的に1(通常 K/J は0.7~1.2の範囲)であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

具体的な原料化合物の組み合わせとしては、ジハロゲン化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物またはビス(アリールアルキルスルホネート)化合物とジホウ酸化合物またはジホウ酸エステル化合物との組み合わせが挙げられる。

また、ハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物が挙げられる。

【0154】

この場合、例えば原料化合物としてハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物を用いることにより、繰り返し単位の向きやシーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

【0155】

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

【0156】

溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、ブromobutan、クロロペンタン、ブromopentane、クロロヘキサン、ブromohexane、クロロシクロヘキサン、ブromocyclohexane、クロロヘキサンなどのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化不飽和炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシドなどのアミド類などが例示され、単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いてもよい。これらの中で、エーテル類が好ましく、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルがさらに好ましい。

【0157】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0158】

本発明の高分子化合物を高分子LED等に用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0159】

本発明の高分子化合物の原料として有用な(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の中で Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がハロゲンを示すのものは、例えばカップリング反応、閉環反応等を用いて(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} を水素原子に置き換えた構造の化合物を合成した後に、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、N-クロロスクシンイミド、N-ブromosuccinimide、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブromide等の種々のハロゲン化試剤によりハロゲン化することによって得られる。

【0160】

また、本発明の高分子化合物の原料として有用な(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の中で、 Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がアルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、またはアリールアルキルスルホネート基を示すものは、例えば、それぞれ、アルコキシ基等の水酸基へ誘導可能な官能基をもつ化合物をカップリング反応、閉環反応等に従って、(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} をアルコキシ基等の水酸基へ誘導可能な官能基に置き換えた化合物を合成した後に、例えば三臭化ホウ素等により脱アルキル化試剤を用いるなどの種々の反応により、 Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} を水酸基に置き換えた化合物を合成し、ついで、例えば、種々のスルホンクロライド、スルホン酸無水物等により水酸基をスルホン化する事により得られる。

【0161】

また、本発明の高分子化合物の原料として有用な(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の中で、 Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} がホウ酸基、またはホウ酸エステル基を示すものは、前記の方法等により、(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} をハロゲン原子に置き換えた化合物を合成した後に、アルキルリチウム、金属マグネシウム等を作用させ、さらにホウ酸トリメチルによりホウ酸化することにより、ハロゲン原子をホウ酸基に変換すること、および、ホウ酸化した後に、アルコールを作用させてホウ酸エステル化することにより得られる。また、前記の方法等により、(14)、(14-1)、(14-2)、(14-3)、(14-4)、(14B)、(14-5)、(14-6)、および(14-7)の Y_t 、 Y_u 、 Y_{t1} 、 Y_{u1} 、 Y_{t2} 、 Y_{u2} 、 Y_{t3} 、 Y_{u3} 、 Y_{t4} および Y_{u4} をハロゲン、トリフルオロメタンスルホネート基等に置き換えた化合物を合成し、ついで、非特許文献[Journal of Organic Chemistry, 1995, 60, 7508-7510、Tetrahedron Letters, 1997, 28(19), 3447-3450]等に記載の方法により、ホウ酸エステル化することにより得られる。

本発明の高分子化合物の中では、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法により製造されたものが、寿命特性の観点から好ましい。

【0162】

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。

本発明の高分子化合物は、通常は、固体状態で蛍光または燐光を発し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。

また、該高分子化合物は優れた電荷輸送能を有しており、高分子LED用材料や電荷輸送材料として好適に用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

さらに、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

【0163】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が本発明の高分子化合物を含むことを特徴とする。

有機層（有機物を含む層）は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、有機層が発光層であることが好ましい。

【0164】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0165】

有機層が発光層である場合、有機層である発光層がさらに正孔輸送性材料、電子輸送性材料または発光性材料を含んでいてもよい。ここで、発光性材料とは、蛍光および／または燐光を示す材料のことをさす。

本発明の高分子化合物と正孔輸送性材料と混合する場合には、その混合物全体に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子材料と電子輸送性材料を混合する場合には、その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。さらに、本発明の高分子化合物と発光性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子化合物と発光性材料、正孔輸送性材料および／または電子輸送性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光性材料の混合割合は1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、正孔輸送性材料と電子輸送性材料はそれらの合計で1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%～20wt%である。

【0166】

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、発光性材料は公知の低分子化合物、三重項発光錯体、または高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。

高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料および発光性材料としては、WO99/13692、WO99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO00/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/53655、WO01/34722、WO99/24526、WO00/22027、WO00/22026、WO98/27136、US573636、WO98/21262、US5741921、WO97/09394、WO96/29356、WO96/10617、EP0707020、WO95/07955、特開平2001-181618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000-351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-104057、特開平2000-80167、特開平10-324870、特開平10-114891、特開平9-111233、特開平9-45478等に記載されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の（共）重合体が例示される。

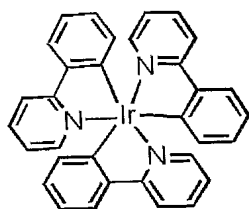
低分子化合物の発光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

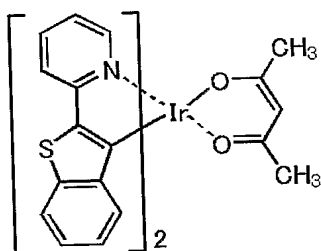
【0167】

三重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とする Ir(ppy)_3 、 $\text{Btp}_2\text{Ir(aca)}$ c)、白金を中心金属とする PtOEP 、ユーロピウムを中心金属とする $\text{Eu(TTA)}_3\text{phen}$ 等が挙げられる。

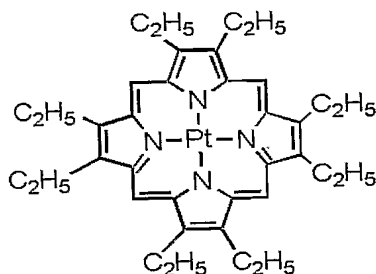
【0168】

 Ir(ppy)_3

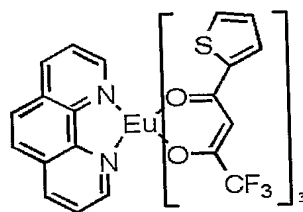
【0169】

 $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$

【0170】

 PtOEP

【0171】

 $\text{Eu(TTA)}_3\text{phen}$

三重項発光錯体として具体的には、例えば *Nature*, (1998), 395, 151、*Appl. Phys. Lett.* (1999), 75(1), 4、*Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* (2001), 4105 (Organic Light-Emitting Materials and Devices IV), 119、*J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 4304、*Appl. Phys. Lett.*, (1997), 71(18), 2596、*Syn. Met.*, (1998), 94(1), 103、*Syn. Met.*, (1999), 99(2), 1361、*Adv. Mater.*, (1999), 11(10), 852、*Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1883 (1995)などに記載されている。

【0172】

本発明の組成物は、正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物を含有し、発光材料や電荷輸送材料として用いることができる。

その正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物の含有比率は、用途に応じて決めればよいが、発光材料の用途の場合

は、上記の発光層におけると同じ含有比率が好ましい。

【0173】

本発明の別の実施態様としては、本発明の高分子化合物を2種類以上含む高分子組成物が例示される。

具体的には、前記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を2種類以上含み、該高分子化合物の合計量が全体の50重量%以上である高分子組成物が、高分子LEDの発光材料として用いた場合に、発光効率、寿命特性などの点で優れており、好ましい。より好ましくは、該高分子化合物の合計量は全体の70重量%以上である。

該高分子組成物において、好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体1種類以上とを含む高分子組成物である。該共重合体が、前記式(1)で示される繰り返し単位を70モル%以上含むことが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

また、別の好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに異なる繰り返し単位も含む、高分子組成物が好ましい。少なくとも1種類の該共重合体が、前記式(1)で示される繰り返し単位を70モル%以上含むことが、発光効率、寿命特性などの点でより好ましい。

さらに、別の好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を2種類以上含み、該共重合体は、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなる、高分子組成物が好ましい。少なくとも1種類の該共重合体が、前記式(1)で示される繰り返し単位を70モル%以上含むことが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

あるいは、別の好ましい例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を2種類以上含む高分子組成物が好ましい。

より好ましい高分子組成物の例としては、上記例で示された高分子組成物に含まれる少なくとも1種類の高分子化合物が、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であり、前記式(13)で示される繰り返し単位も含み、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と、前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が、99:1~50:50となる高分子組成物である。該モル比が、98:2~70:30であることが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

また、別のより好ましい高分子組成物の例としては、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物1種類以上と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体1種類以上とを含む高分子組成物であり、該共重合体は、前記式

(1)で示される繰り返し単位と、前記式(13)で示される繰り返し単位とからなり、かつ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位とのモル比が90:10~50:50である、高分子組成物である。該モル比が、85:15~60:40であることが、発光効率、寿命特性などの点で、より好ましい。

【0174】

本発明の高分子化合物を高分子組成物として用いる場合、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位は、前記式(1-1)で示される繰り返し単位または式(1-2)で示される繰り返し単位から選ばれることが好ましく、式(1-1)で示される繰り返し単位である場合がより好ましく、式(1-1)においてaおよびbが0の場合がさらに好ましく、 R_{w1} と R_{x1} がアルキル基の場合がより好ましく、該アルキル基の炭素数が3以上である場合がさらに好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位である場合がより好ましい。また、前記式(13)で示される繰り返し単位は、前記式(134)で示される繰り返し単位もしくは式(137)で示される繰り返し単位であることが好ましく、前記式(17)で示される繰り返し単位もしくは式(20)で示される繰り返し単位であることがより好ましい。

【0175】

本発明の高分子組成物としては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点

から、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を1種類含む高分子組成物、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であって、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなる共重合体を2種類含む高分子組成物が好ましい。

【0176】

前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物を1種類と、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体を1種類含む高分子組成物としては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物が好ましく、前記式(1-1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(134)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(1-1)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(137)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物がより好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物がさらに好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物であって前記式(16)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の70モル%以上である高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物であって前記式(16)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の70モル%以上である高分子化合物を含む高分子組成物がより好ましい。

【0177】

前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上含む共重合体であって、互いに共重合比は異なっているが、同一の繰り返し単位の組み合わせからなる共重合体を2種類含む高分子組成物としては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(13)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物が好ましく、前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(134)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物、前記式(1-1)で示される繰り返し単位と前記式(137)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物がより好ましく、前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物がさらに好ましい。共重合体の組成比に関しては、溶解性の観点や発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位のモル比が99:1~90:10である共重合体と前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位のモル比が80:20~50:50である

共重合体を含有する高分子組成物が好ましく、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位の高分子組成物のモル比が98:2~95:5である共重合体と前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位の高分子組成物のモル比が70:30~60:40である共重合体を含有する高分子組成物がより好ましい。

【0178】

高分子化合物の混合比は、発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、高分子組成物において、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位の高分子組成物のモル比が99:1~70:30であることが好ましい。

【0179】

前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物においては、発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、高分子組成物において、前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(17)で示される繰り返し単位の高分子組成物のモル比が99:1~70:30であるように高分子化合物もしくは共重合体を混合することが好ましく、95:5~80:20であることが好ましく、92:8~85:15であることがさらに好ましい。

【0180】

前記式(16)で示される繰り返し単位のみからなる高分子化合物と前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる高分子化合物を含む高分子組成物、前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位からなる共重合体を2種類含む高分子組成物であって、該共重合体の共重合比は互いに異なるが繰り返し単位の組み合わせは同一である高分子組成物においては、発光効率や寿命特性等の素子特性の観点から、高分子組成物において、前記式(16)で示される繰り返し単位と前記式(20)で示される繰り返し単位の高分子組成物のモル比が99:1~70:30であるように高分子化合物もしくは共重合体を混合することが好ましく、95:5~80:20であることが好ましく、92:8~85:15であることがさらに好ましい。

【0181】

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1 μ mであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0182】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法が好ましい。

【0183】

印刷法等で用いる溶液(インク組成物)としては、少なくとも1種類の本発明の高分子化合物が含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して通常は20wt%~100wt%であり、好ましくは40wt%~100wt%である。

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して1

wt % ~ 99.9 wt % であり、好ましくは 60 wt % ~ 99.5 wt % であり、さらに好ましくは 80 wt % ~ 99.0 wt % である。

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物中が吐出装置を経由する場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がりを防止するために粘度が 25℃ において 1 ~ 20 mPa・s の範囲であることが好ましい。

【0184】

本発明の溶液は、発明の高分子化合物の他に、粘度および/または表面張力を調節するための添加剤を含有していても良い。該添加剤としては、粘度を高めるための高分子量の高分子化合物（増粘剤）や貧溶媒、粘度を下げるための低分子量の化合物、表面張力を下げるための界面活性剤などを適宜組み合わせ使用すれば良い。

【0185】

前記の高分子量の高分子化合物としては、本発明の高分子化合物と同じ溶媒に可溶性で、発光や電荷輸送を阻害しないものであれば良い。例えば、高分子量のポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、あるいは本発明の高分子化合物のうち分子量が大きいものなどを用いることができる。重量平均分子量が 50 万以上が好ましく、100 万以上がより好ましい。

貧溶媒を増粘剤として用いることもできる。すなわち、溶液中の固形分に対する貧溶媒を少量添加することで、粘度を高めることができる。この目的で貧溶媒を添加する場合、溶液中の固形分が析出しない範囲で、溶媒の種類と添加量を選択すれば良い。保存時の安定性も考慮すると、貧溶媒の量は、溶液全体に対して 50 wt % 以下であることが好ましく、30 wt % 以下であることが更に好ましい。

【0186】

また、本発明の溶液は、保存安定性を改善するために、本発明の高分子化合物の他に、酸化防止剤を含有していても良い。酸化防止剤としては、本発明の高分子化合物と同じ溶媒に可溶性で、発光や電荷輸送を阻害しないものであれば良く、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが例示される。

【0187】

溶液に用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシル、デカリン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1, 2-ヘキサジオール等の多価アルコールおよびその誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、または複数組み合わせ用いることができる。

本発明の溶液に含まれる溶媒は、塗布法に応じて適宜選択すれば良いが、2 種類以上の有機溶媒を組み合わせることで、乾燥・成膜条件を容易に制御できるため、より好ましい。例えば、低沸点溶媒と高沸点溶媒とを組み合わせることで、乾燥速度を制御しやすくなり、適宜制御することで、膜の表面平坦性を向上させることができる。

【0188】

また、本発明の高分子 LED としては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高

分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0189】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0190】

本発明の高分子LEDとしては、本発明の高分子化合物が正孔輸送層および／または電子輸送層に含まれているものも含む。

本発明の高分子化合物が正孔輸送層に用いられる場合には、本発明の高分子化合物が正孔輸送性基を含む高分子化合物であることが好ましく、その具体例としては、芳香族アミンとの共重合体、スチルベンとの共重合体などが例示される。

また、本発明の高分子化合物が電子輸送層に用いられる場合には、本発明の高分子化合物が電子輸送性基を含む高分子化合物であることが好ましく、その具体例としては、オキサジアゾールとの共重合体、トリアゾールとの共重合体、キノリンとの共重合体、キノキサリンとの共重合体、ベンゾチアジアゾールとの共重合体などが例示される。

【0191】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0192】

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0193】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

【0194】

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0195】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5

ーチエニレンビニレン) もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0196】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0197】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第89巻、1359頁 (1989年)、英国特許GB 2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0198】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0199】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0200】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1, 2-ヘキサジオール等の多価アルコールおよびその誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、または複数組み合わせる用いることができる。

【0201】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0202】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm~500 nmであり、さらに好ましくは5 nm~200 nmである。

【0203】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘

導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0204】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0205】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0206】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

【0207】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解または均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコールおよびその誘導体、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、または複数組み合わせ用いることができる。

【0208】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0209】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm~500 nm

mであり、さらに好ましくは5 nm~200 nmである。

【0210】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0211】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0212】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)~p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- g) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- h) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- j) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- k) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- m) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- n) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- p) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

【0213】

本発明の高分子LEDとしては、前述のとおり、本発明の高分子化合物が正孔輸送層および／または電子輸送層に含まれているものも含む。

また、本発明の高分子LEDとしては、本発明の高分子化合物が正孔注入層および／または電子注入層に含まれているものも含む。本発明の高分子化合物が正孔注入層に用いられる場合には、電子受容性化合物と同時に用いられることが好ましい。また、本発明の高分子化合物が電子輸送層に用いられる場合には、電子供与性化合物と同時に用いられることが好ましい。ここで、同時に用いるためには、混合、共重合、側鎖としての導入などの方法がある。

【0214】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0215】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

【0216】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10

10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0217】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

【0218】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0219】

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0220】

具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- aa) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- ab) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

本発明の高分子LEDは、上記a)～ab)に例示した素子構造において、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層のうちのいずれかに、本発明の高分子化合物を含むものがあげられる。

【0221】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基

板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0222】

通常本発明の高分子LEDが有する陽極および陰極の少なくとも一方が透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NESA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm~1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【0223】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ペリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm~1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

【0224】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0225】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0226】

本発明の高分子LEDは面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をとともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTな表示と組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0227】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【実施例】

【0228】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(数平均分子量および重量平均分子量)

ここで、数平均分子量および重量平均分子量については、GPC（島津製作所製：LC-10Avp）によりポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量を求めた。測定する重合体は、約0.5wt%の濃度になるようテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに50 μ L注入した。GPCの移動相はテトラヒドロフランを用い、0.6mL/minの流速で流した。カラムは、TSK gel Super HM-H（東ソー製）2本とTSK gel Super H2000（東ソー製）1本を直列に繋げた。検出器には示差屈折率検出器（島津製作所製：RID-10A）を用いた。

【0229】

(蛍光スペクトル)

蛍光スペクトルの測定は以下の方法で行った。重合体の0.8wt%クロロホルム溶液を石英上にスピンコートして重合体の薄膜を作製した。この薄膜を375nmの波長で励起し、蛍光分光光度計（日立製作所850もしくは堀場製作所製Fluorolog）を用いて蛍光スペクトルを測定した。

【0230】

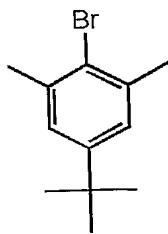
(ガラス転移温度)

ガラス転移温度はDSC（DSC2920、TA Instruments製）により求めた。

【0231】

合成例1

(1-ブromo-4-tert-ブチル-2,6-ジメチルベンゼンの合成)



不活性雰囲気下で、500 ml の3つ口フラスコに酢酸 225 g を入れ、5-tert-ブチル-m-キシレン 24.3 g を加えた。続いて臭素 31.2 g を加えた後、15~20℃で3時間反応させた。

反応液を水 500 ml に加え析出した沈殿をろ過した。水 250 ml で2回洗浄し、白色の固体 34.2 g を得た。

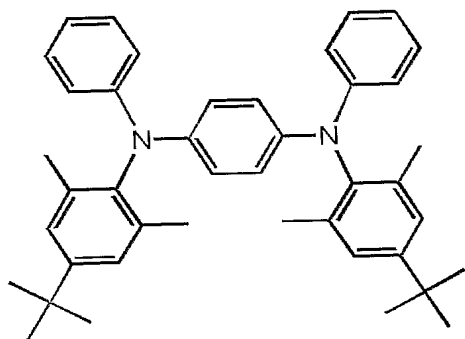
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.4 [s, 6H]、7.1 [s, 2H]

MS (FD+) M^+ 241

【0232】

<N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合成>

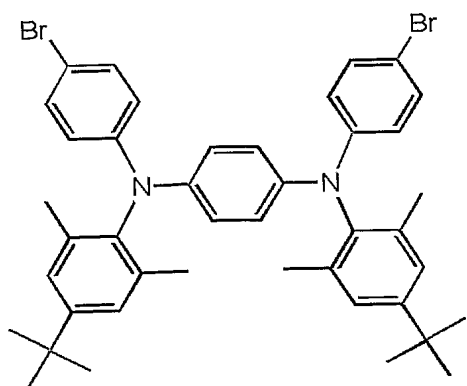


不活性雰囲気下で、100 ml の3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン 36 ml を入れ、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 0.63 g を加えた。続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.41 g、1-ブromo-4-tert-ブチル-2,6-ジメチルベンゼン 9.6 g、tert-ブトキシナトリウム 5.2 g、N, N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン 4.7 g を加えた後、100℃で3時間反応させた。

反応液を飽和食塩水 300 ml に加え、約 50℃ に温めたクロロホルム 300 ml で抽出した。溶媒を留去した後、トルエン 100 ml を加えて、固体が溶解するまで加熱、放冷した後、沈殿をろ過し、白色の固体 9.9 g を得た。

【0233】

<N, N'-ビス(4-bromoフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合成>



不活性雰囲気下で、1000 ml の 3 つ口フラスコに脱水 N, N'-ジメチルホルムアミド 350 ml を入れ、N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 5.2 g を溶解した後、氷浴下で N-ブロモスクシンイミド 3.5 g / N, N'-ジメチルホルムアミド溶液を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液に水 150 ml を加え、析出した沈殿をろ過し、メタノール 50 ml で 2 回洗浄し白色の固体 4.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / THF-d₈):

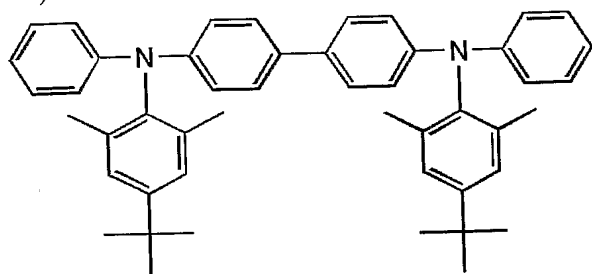
δ (ppm) = 1.3 [s, 18H], 2.0 [s, 12H], 6.6~6.7 [d, 4H], 6.8~6.9 [br, 4H], 7.1 [s, 4H], 7.2~7.3 [d, 4H]

MS (FD⁺) M⁺ 738

【0234】

合成例 2

<N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジンの合成>

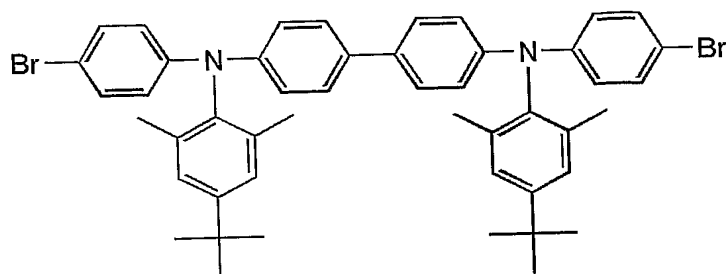


不活性雰囲気下で、300 ml の 3 つ口フラスコに脱気した脱水トルエン 1660 ml を入れ、N, N'-ジフェニルベンジジン 275.0 g、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルプロモベンゼン 449.0 g を加えた。続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 7.48 g、tert-ブトキシナトリウム 196.4 g を加えた後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 5.0 g を加えた。その後、105℃で7時間反応させた。

反応液にトルエン 2000 ml を加え、セライト濾過し、濾液を水 1000 ml で 3 回洗浄した後、700 ml まで濃縮した。これにトルエン/メタノール (1:1) 溶液 1600 ml を加え、析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した。白色の固体 479.4 g を得た。

MS (APCI (+)): (M+H)⁺ 657.4

<N, N' - ビス (4-ブロモフェニル) - N, N' - ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) - ベンジジンの合成>



不活性雰囲気下で、クロロホルム 4730 g に、上記 N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) - ベンジジン 472.8 g を溶解した後、遮光および氷浴下で N-ブロモスクシンイミド 281.8 g を 12 分割で 1 時間かけて仕込み、3 時間反応させた。

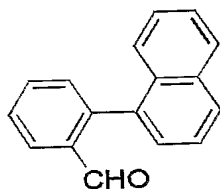
クロロホルム 1439 ml を反応液に加え、濾過し、濾液のクロロホルム溶液を 5% チオ硫酸ナトリウム 2159 ml で洗浄し、トルエンを溶媒留去して白色結晶を得た。得られた白色結晶をトルエン/エタノールで再結晶し、白色結晶 678.7 g を得た。

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 815.2

【0235】

合成例 3 <化合物 G の合成>

(化合物 D の合成)



化合物 D

不活性雰囲気下、300 ml 三つ口フラスコに 1-ナフタレンボロン酸 5.00 g (29 mmol)、2-ブロモベンズアルデヒド 6.46 g (35 mmol)、炭酸カリウム 10.0 g (73 mmol)、トルエン 36 ml、イオン交換水 36 ml を入れ、室温で攪拌しつつ 20 分間アルゴンバブリングした。続いてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 16.8 mg (0.15 mmol) を入れ、さらに室温で攪拌しつつ 10 分間アルゴンバブリングした。100℃ に昇温し、25 時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。トルエン：シクロヘキサン = 1 : 2 混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムで生成することにより、化合物 D 5.18 g (収率 86%) を白色結晶として得た。

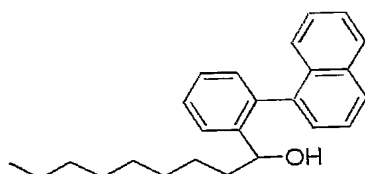
¹H-NMR (300 MHz / CDCl₃) :

δ 7.39 ~ 7.62 (m, 5H)、7.70 (m, 2H)、7.94 (d, 2H)、8.12 (dd, 2H)、9.63 (s, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 233

【0236】

(化合物 E の合成)

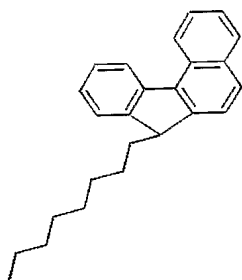


化合物 E

不活性雰囲気下で 300 ml の三つ口フラスコに化合物 D 8.00 g (34.4 mmol) と脱水 THF 46 ml を入れ、 -78°C まで冷却した。続いて *n*-オクチルマグネシウムブロミド (1.0 mol/l THF 溶液) 52 ml を 30 分かけて滴下した。滴下終了後 0°C まで昇温し、1 時間攪拌後、室温まで昇温して 45 分間攪拌した。氷浴して 1 N 塩酸 20 ml を加えて反応を終了させ、酢酸エチルで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後トルエン：ヘキサン = 10 : 1 混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 E 7.64 g (収率 64%) を淡黄色のオイルとして得た。HPLC 測定では 2 本のピークが見られたが、LC-MS 測定では同一の質量数であることから、異性体の混合物であると判断した。

【0237】

(化合物 F の合成)



化合物 F

不活性雰囲気下、500 ml 三つ口フラスコに化合物 E (異性体の混合物) 5.00 g (14.4 mmol) と脱水ジクロロメタン 74 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて、三フッ化ホウ素のエーテレート錯体を室温で 1 時間かけて滴下し、滴下終了後室温で 4 時間攪拌した。攪拌しながらエタノール 125 ml をゆっくりと加え、発熱がおさまったらクロロホルムで有機層を抽出、2 回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 F 3.22 g (収率 68%) を無色のオイルとして得た。

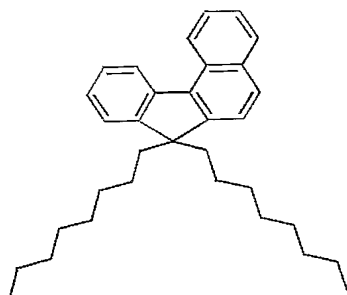
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.90 (t, 3H)、1.03~1.26 (m, 14H)、2.13 (m, 2H)、4.05 (t, 1H)、7.35 (dd, 1H)、7.46~7.50 (m, 2H)、7.59~7.65 (m, 3H)、7.82 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.35 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)): (M+H)⁺ 329

【0238】

(化合物 G の合成)



化合物 G

不活性雰囲気下 200 ml 三口フラスコにイオン交換水 20 ml をいれ、攪拌しながら水酸化ナトリウム 18.9 g (0.47 mol) を少量ずつ加え、溶解させた。水溶液が室温まで冷却した後、トルエン 20 ml、化合物 F 5.17 g (15.7 mmol)、臭化トリブチルアンモニウム 1.52 g (4.72 mmol) を加え、50℃ に昇温した。臭化 n-オクチルを滴下し、滴下終了後 50℃ で 9 時間反応させた。反応終了後トルエンで有機層を抽出し、2 回水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 G 5.13 g (収率 74%) を黄色のオイルとして得た。

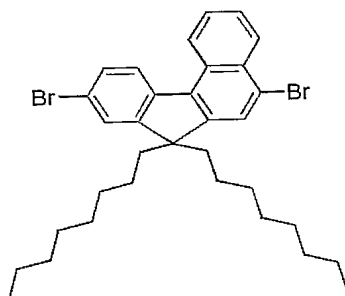
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.52 (m, 2H)、0.79 (t, 6H)、1.00~1.20 (m, 22H)、2.05 (t, 4H)、7.34 (d, 1H)、7.40~7.53 (m, 2H)、7.63 (m, 3H)、7.83 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.31 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)): (M+H)⁺ 441

【0239】

実施例 1 (化合物 H の合成)



化合物 H

空気雰囲気下、50 ml の三口フラスコに化合物 G 4.00 g (9.08 mmol) と酢酸:ジクロロメタン=1:1 混合溶媒 57 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて三臭化ベンジルトリメチルアンモニウム 7.79 g (20.0 mmol) を加えて攪拌しつつ、塩化亜鉛を三臭化ベンジルトリメチルアンモニウムが完溶するまで加えた。室温で 20 時間攪拌後、5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10 ml を加えて反応を停止し、クロロホルムで有機層を抽出、炭酸カリウム水溶液で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするフラッシュカラムで 2 回精製した後、エタノール:ヘキサン=1:1、続いて 10:1 混合溶媒で再結晶することにより、化合物 H 4.13 g (収率 76%) を白色結晶として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3):

δ 0.60 (m, 2H)、0.91 (t, 6H)、1.01~1.38 (m, 22H)、2.09 (t, 4H)、7.62~7.75 (m, 3H)、7.89 (s, 1H)、8.20 (d, 1H)、8.47 (d, 1H)、8.72 (d, 1H)

MS (APPI (+)): (M+H)⁺ 598

【0240】

実施例 2

化合物 H (10.6 g、17.6 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン (0.27 g、0.36 mmol) および 2,2'-ビピリジル (7.6 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1200 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol) を加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 65 mL / メタノール 1200 mL / イオン交換水 1200 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過し

て2時間減圧乾燥し、その後、トルエン540 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約1000 mLで3時間、4%アンモニア水約1000 mLで2時間、さらにイオン交換水約1000 mLで洗浄した。有機層をメタノール約1000 mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は8.42 gであった。この重合体を高分子化合物1と呼ぶ。得られた高分子化合物1のポリスチレン換算重量平均分子量は、 3.9×10^5 であり、数平均分子量は、 5.4×10^4 であった。

【0241】

実施例3

化合物H (7.1 g、11.9 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(0.46 g、0.63 mmol)および2,2'-ビピリジル(5.3 g、33.9 mmol)を脱水したテトラヒドロフラン720 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol)を加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水45 mL/メタノール700 mL/イオン交換水700 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン540 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約500 mLで3時間、4%アンモニア水約500 mLで2時間、さらにイオン交換水約500 mLで洗浄した。有機層にメタノール約100 mLを滴下して1時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン300 mLに溶解して、メタノール約600 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。収量は3.6 gであった。この重合体を高分子化合物2と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 2.1 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.5 \times 10^5$ であった。

【0242】

実施例4

化合物H (17.8 g、29.7 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(2.4 g、3.3 mmol)および2,2'-ビピリジル(13.9 g、89.1 mmol)を脱水したテトラヒドロフラン1200 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (24.5 g、89.1 mmol)を加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水120 mL/メタノール1200 mL/イオン交換水1200 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン1000 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約1000 mLで3時間、4%アンモニア水約1000 mLで2時間、さらにイオン交換水約1000 mLで洗浄した。有機層にメタノール約400 mLを滴下して1時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン300 mLに溶解して、メタノール約600 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。収量は10.5 gであった。この重合体を高分子化合物3と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.3 \times 10^5$ 、 $M_w = 5.8 \times 10^5$ であった。

【0243】

実施例5

化合物H (6.0 g、10.0 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(1.8 g、2.5 mmol)および2,2'-ビピリジル(5.3 g、33.9 mmol)

mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 230 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 45 mL / メタノール 230 mL / イオン交換水 230 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 400 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、4% アンモニア水約 400 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 400 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 100 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 200 mL に溶解して、メタノール約 400 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 4 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.6 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.9 \times 10^5$ であった。

【0244】

実施例 6

化合物 H (5.2 g、8.8 mmol)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (2.8 g、3.8 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (5.3 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 230 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 45 mL / メタノール 230 mL / イオン交換水 230 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 200 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、4% アンモニア水約 200 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 200 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 200 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 200 mL に溶解して、メタノール約 400 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 5 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.1 \times 10^5$ であった。

【0245】

実施例 39

化合物 H と N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンをモル比で 3 : 7 で混合し、実施例 6 と同様の手法で重合を行う。2, 2'-ビピリジルとビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ は、化合物 H と N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの合計に対して約 2.5 倍のモル量を加える。この方法で重合を行えば、上記式 (16) で示される繰り返し単位と上記式 (20) で示される繰り返し単位を含み、そのモル比が 3 : 7 となる高分子化合物が得られる。

【0246】

実施例 7

化合物 H (10.6 g、17.6 mmol)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジン (0.29 g、0.36 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (7.6 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1100 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (

1、5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol) 加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水65 mL/メタノール1100 mL/イオン交換水1100 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン550 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約550 mLで3時間、4%アンモニア水約550 mLで2時間、さらにイオン交換水約550 mLで洗浄した。有機層をメタノール約550 mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は6.3 gであった。この重合体を高分子化合物6と呼ぶ。ポリスチレン換算重量平均分子量は、 4.2×10^5 であり、数平均分子量は、 6.6×10^4 であった。

【0247】

実施例8

化合物H (4.85 g、8.1 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(0.73 g、0.9 mmol)および2,2'-ビピリジル(3.80 g、24.3 mmol)を脱水したテトラヒドロフラン420 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、60℃でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.68 g、24.3 mmol)加え、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水30 mL/メタノール420 mL/イオン交換水420 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン500 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約500 mLで3時間、4%アンモニア水約500 mLで2時間、さらにイオン交換水約500 mLで洗浄した。有機層をメタノール約1000 mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。収量は3.5 gであった。この重合体を高分子化合物7と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.7 \times 10^5$ であった。

【0248】

実施例9

化合物H (1.0 g、1.7 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン(0.34 g、0.42 mmol)および2,2'-ビピリジル(0.78 g、5.0 mmol)を脱水したテトラヒドロフラン55 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。この溶液にビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (1.4 g、5.0 mmol)加え、60℃まで昇温し、窒素雰囲気下において、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水5 mL/メタノール50 mL/イオン交換水50 mL混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン50 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水約50 mLで3時間、4%アンモニア水約50 mLで2時間、さらにイオン交換水約50 mLで洗浄した。有機層をメタノール約150 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。収量は0.87 gであった。この重合体を高分子化合物8と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.8 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.2 \times 10^5$ であった。

【0249】

実施例10

化合物H (5.2 g、8.8 mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン(3.1 g、3

、8 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (5.3 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 230 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) を加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 45 mL / メタノール 230 mL / イオン交換水 230 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 200 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水約 200 mL で 3 時間、4% アンモニア水約 200 mL で 2 時間、さらにイオン交換水約 200 mL で洗浄した。有機層にメタノール約 200 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 200 mL に溶解して、メタノール約 400 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 9 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 8.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 5.2 \times 10^5$ であった。

【0250】

実施例 40

化合物 H と N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンをモル比で 5 : 5 で混合し、実施例 6 と同様の手法で重合を行う。2, 2'-ビピリジルとビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ は、化合物 H と N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンの合計に対して約 2.5 倍のモル量を加える。この方法で重合を行えば、上記式 (16) で示される繰り返し単位と上記式 (17) で示される繰り返し単位を含み、そのモル比が 5 : 5 となる高分子化合物が得られる。

【0251】

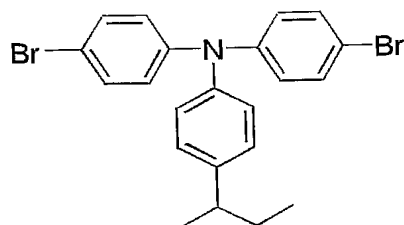
実施例 41

化合物 H と N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンをモル比で 3 : 7 で混合し、実施例 6 と同様の手法で重合を行う。2, 2'-ビピリジルとビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ は、化合物 H と N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンの合計に対して約 2.5 倍のモル量を加える。この方法で重合を行えば、上記式 (16) で示される繰り返し単位と上記式 (17) で示される繰り返し単位を含み、そのモル比が 3 : 7 となる高分子化合物が得られる。

【0252】

実施例 11

化合物 H 0.58 g と N、N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N、N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン 0.089 g と TPA 0.053 g と 2, 2'-ビピリジル 0.45 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。



TPA

これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）40 gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.8 gを加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール50 ml / イオン交換水50 ml 混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を1規定塩酸で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.16 gを得た。この重合体を高分子化合物10と呼ぶ。得られた高分子化合物10のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.5×10^5 であり、数平均分子量は、 2.9×10^4 であった。

【0253】

実施例12

化合物H 0.50 gとN、N'-ビス（4-ブロモフェニル）-N、N'-ビス（4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル）-1, 4-フェニレンジアミン0.084 gとTPA 0.11 gと2, 2'-ビピリジル0.45 gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。

これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）40 gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.8 gを加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール50 ml / イオン交換水50 ml 混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を約3%アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

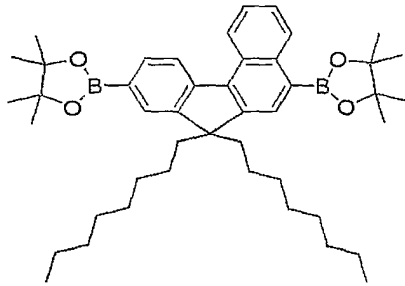
次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.16 gを得た。この重合体を高分子化合物11と呼ぶ。得られた高分子化合物11のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.3×10^5 であり、数平均分子量は、 2.1×10^4 であった。

【0254】

合成例4

100mL4口丸底フラスコをアルゴンガス置換後、化合物H（3.2 g、5.3 mmol）、ビスピナコーラートジボロン（3.8 g、14.8 mmol）、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ （0.39 g、0.45 mmol）、ビス（ジフェニルホスフィノフェロセン）（0.27 g、0.45 mmol）、酢酸カリウム（3.1 g、32 mmol）を仕込み、脱水ジオキサン45 mlを加えた。アルゴン雰囲気下、100℃まで昇温し、36時間反応させた。放冷後、セライト2 gをプレコートで濾過を実施し、濃縮したところ黒色液体を取得した。ヘキサン50 gに溶解させて活性炭で着色成分を除去し37 gの淡黄色液体を取得した（濾過時、ラジオライト5 gプレコート実施）。

酢酸エチル6 g、脱水メタノール12 g、ヘキサン2 gを加え、ドライアイス-メタノール浴に浸して、化合物I 2.1 gの無色結晶を取得した。



化合物 I

【0255】

実施例 13

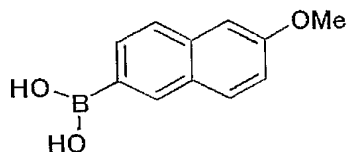
不活性雰囲気下にて化合物 I (0.10g、0.14mmol)、N、N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N、N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(0.10g、0.14mmol)をトルエン2.9mlに溶解させ、これにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.003g、0.0028mmol)を加え、室温にて10分間攪拌した。つづいてテトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド20%水溶液を0.5mlを加え昇温し、2時間加熱還流した。そしてフェニルボロン酸(0.017g、0.014mmol)を加え1時間加熱還流した。加熱完了後室温まで冷却し、反応マスをメタノール30mlに滴下し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールで洗浄し、減圧乾燥を行い、固形物を得た。得られた固形物をトルエン3mlに溶解させ、アルミナカラムで通液後、メタノール20mlに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールで洗浄し、減圧乾燥を行った。収量は0.060gであった。この重合体を高分子化合物12と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 9.8 \times 10^3$ 、 $M_w = 2.4 \times 10^4$ であった。

【表1】

		ガラス 転移温度 (°C)	蛍光ピーク 波長 (nm)	蛍光強度 (相対値)
実施例 2	高分子化合物 1	134	456	6.1
実施例 3	高分子化合物 2	137	462	5.7
実施例 4	高分子化合物 3	159	462	4.8
実施例 5	高分子化合物 4	175		
実施例 6	高分子化合物 5	207	472	2.9
実施例 7	高分子化合物 6	132	457	7.2
実施例 8	高分子化合物 7	161		
実施例 9	高分子化合物 8	193	456	5.3
実施例 10	高分子化合物 9	213	458	4.0
実施例 11	高分子化合物 10	167	467	4.1
実施例 12	高分子化合物 11	175	467	4.9
実施例 13	高分子化合物 12	210	469	1.6

【0256】

合成例5 <化合物Mの合成>
(化合物Jの合成)



化合物J

アルゴン雰囲気下、500mLフラスコにマグネシウム小片 (9.99g、0.411mol) とテトラヒドロフラン (脱水溶媒) (30mL) を仕込んだ。1, 2-ジブプロモエタン (5.94g、0.032mol) を滴下し、発泡を確認した後に、テトラヒドロフラン (脱水溶媒) (484ml) に溶解した2-ブromo-6-メトキシナフタレン (75g、0.316mol) を40分かけて滴下した後に、30分還流させ、Grignard溶液を調製した。

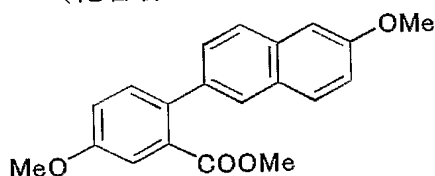
アルゴン雰囲気下、500mLフラスコに、トリメトキシボラン (49.3g、0.476mol) 、テトラヒドロフラン (脱水溶媒) (160mL) を仕込み、-78℃に冷却した中へ、上記Grignard溶液を1.25時間かけて滴下した。室温まで2時間かけて昇温した後、イオン交換水75mLを加え、約30分攪拌した。減圧濃縮により溶媒を留去した後に、イオン交換水 (200mL) 、1N HCl (500mL) 、ジクロロメタン (80mL) を加え、30分激しく攪拌した。固体をろ取り、ジクロロメタン (100mL) で洗浄し、減圧乾燥することにより化合物J (53.0g、収率75%) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 3.35(s, 2H), 3.95(s, 3H), 7.15(d, 1H), 7.22(s, 1H), 7.63-7.82(m, 3H), 8.10-8.25(b d, 1H)

【0257】

(化合物Kの合成)



化合物K

アルゴン雰囲気下、1Lフラスコに、2-ブromo-5-メトキシ安息香酸メチル (56.0g、0.229mol) 、化合物J (51.0g、0.240mol) 、予めアルゴンガスをバブリングすることにより脱気したトルエン (268mL) を仕込み、アルゴンガスでバブリングしながら60℃まで昇温した。別途、イオン交換水 (273mL) に溶解した炭酸カリウム (82.0g、0.593mol) の水溶液をアルゴンガスで30分バブリングして脱気した後に、上記液中へ仕込んだ。マスが65℃になった時点でテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (2.743g、0.0024mol) を仕込み、昇温して3時間還流させた。2-ブromo-5-メトキシ安息香酸メチル (2.17g、0.090mol) を追加仕込みし、3時間還流させた。分液し、水層よりトルエンで抽出した後、油層を合一した。シリカゲルショートカラムに通液したのち、濃縮晶析を行い、ろ過、乾燥することにより、化合物K (71.9g、収率93%) を白色固体として得た。

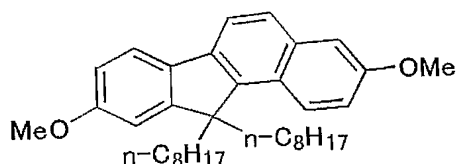
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 3.59(s, 3H), 3.86(s, 3H), 3.94(s, 3H), 7.07-7.19(m, 2H), 7.34-7.42(m, 2H), 7.69-7.76(m, 2H)

LC/MS(APPI(+)): M^+ 322

【0258】

(化合物Lの合成)



化合物L

アルゴン雰囲気下、1Lフラスコに、化合物K (40.00g, 0.122mol) をテトラヒドロフラン (脱水溶媒) (220g) に攪拌溶解し、氷浴にて冷却した。そこに、*n*-オクチルマグネシウムブロミド (22wt%, テトラヒドロフラン溶液、482g, 0.487mol) を滴下し、室温にて終夜攪拌した。反応後、1N塩酸水(820mL)を加え攪拌した後、分液した。水層よりトルエンで抽出した後、有機層を合一した。得られた有機層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、アルキル化粗生成物を油状物 (64.5g) として得た。

アルゴン雰囲気下、500mLフラスコに、上記アルキル化粗生成物 (30g) をテトラヒドロフラン (脱水溶媒) (242g) に攪拌溶解し、氷浴にて冷却した。そこに、水素化ホウ素ナトリウム (1.269g, 0.0335mol) を仕込み、氷浴を外し、室温にて15.5時間保温した。水素化ホウ素ナトリウム (1.3g, 0.0344mol) を追加し、40℃にて7時間保温した後に、エタノール (30g) を追加し、50℃に昇温して7.5時間保温した。1N塩酸水(400g)に反応マスを注加して攪拌後、クロロホルムで有機層を抽出した。得られた有機層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、還元粗生成物を油状物 (28.8g) として得た。

アルゴン雰囲気下、500mLフラスコに三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体(98.2g, 0.692mol)を塩化メチレン (63.9g) に攪拌混合した中へ上記還元組成生物 (15.29g) を演歌メチレン (63.9g) に希釈した後に、室温にて14分かけて滴下した後、室温にて3時間保温した。反応後、水 (250mL) に反応マスを注加して攪拌し、クロロホルムで有機層を抽出した。得られた有機層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、環化粗生成物を油状物 (14.8g) として得た。

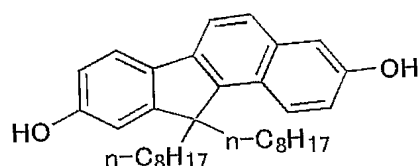
アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに、水酸化ナトリウム (30.8g, 0.769mol) を水 (32g) で攪拌溶解し、室温に冷却した後に、上記環化粗生成物 (14.78g) をトルエン (37g) で希釈したものを室温化で仕込んだ。続いて、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド (2.48g, 0.00769mol) を仕込み、50℃まで昇温した後、1-ブromoオクタン (9.90g, 0.0513mol) を6分かけて滴下し、50℃で5時間、60℃で7時間保温した。反応後、水 (200mL) に反応マスを注加し、攪拌した後、分液した。水層からトルエンにて抽出し、油層を合一した。得られた油層を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより溶媒を留去し、油状物を得た (12.6g)。得られた油状物をヘキサン/トルエン=4/1の混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより化合物L (7.59g、収率50%) を油状物として得た。

 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3):

δ 0.30-0.50(m, 4H), 0.72-0.83(t, 6H), 0.83-1.20(m, 20H), 2.05-2.20(m, 2H), 2.35-2.50(m, 2H), 3.90(s, 3H), 3.94(s, 3H), 6.87-6.95(m, 2H), 7.19-7.23(m, 2H), 7.61(d, 1H), 7.70-7.80(m, 2H), 8.06(d, 1H)

【0259】

(化合物Mの合成)



化合物M

アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに化合物L (4.07g, 0.0080mol)、塩化メチレン (36.3g) を仕込み、攪拌希釈した後、 -78°C に冷却した中へ、トリメトキシボランの塩化メチレン溶液 (1M, 20.1mL, 0.0201mol) を1時間かけて滴下した。室温まで1時間かけて昇温した後、室温にて4時間保温した。氷冷水 (15g) に反応マスを注加し、油層が清澄になるまで攪拌した。分液し、水層から塩化メチレンで抽出した後、油層を合一した。得られた油層を水洗し、濃縮することにより、化合物M (4.16g, 収率96%) を白黄色固体として得た。

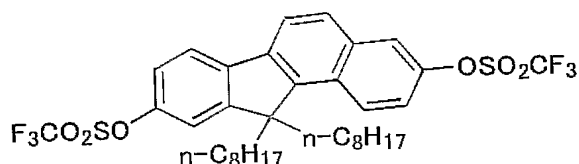
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.30-0.50(m, 4H), 0.78(t, 6H, $J=6.9\text{Hz}$), 0.85-1.21(m, 20H), 2.22(dt, 4H, $J=11.4, 5.4\text{Hz}$), 4.83(s, 1H), 4.98(s, 1H), 6.83(d, 1H), 6.90(s, 1H), 7.15(d, 1H), 7.25(s, 1H), 7.57(d, 1H), 7.60(d, 1H), 7.63(d, 1H), 8.06(d, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 473

【0260】

実施例14 (化合物Nの合成)



化合物N

アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに、化合物M (4.00g, 0.0082mol)、トリエチルアミン (2.49g, 0.0246mol)、塩化メチレン (55.8g) を仕込み、攪拌溶解した後、 -78°C に冷却した中へ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (5.09g, 0.0181mol) を30分かけて滴下した。室温まで1.5時間かけて昇温した後、室温にて5時間保温した。氷冷した1N塩酸水 (80g) に反応マスを注加し、*n*-ヘキサンにて抽出した。得られた油層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた油層をシリカゲルショートカラムに通液し、更にトルエンを同シリカゲルショートカラムに通液し、合一した後、濃縮乾固した。得られた固体を*n*-ヘキサンにて再結晶し、ろ取、乾燥することにより、化合物N (5.13g, 収率85%) を白色固体として得た。

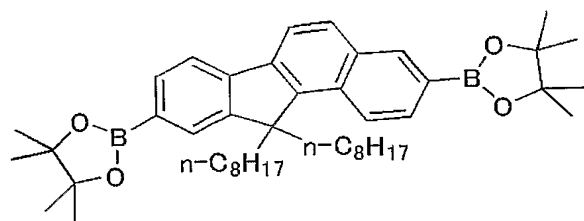
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.28-0.43(m, 4H), 0.77(t, 6H, $J=7.1\text{Hz}$), 0.83-1.26(m, 20H), 2.17-2.30(m, 2H), 2.35-2.49(m, 2H), 7.33(d, 1H), 7.35(s, 1H), 7.48(d, 1H, $J=9.3\text{Hz}$), 7.81-7.95(m, 4H), 8.26(d, 1H, $J=9.3\text{Hz}$)

LC/MS(APPI(+)) : M^+ 736

【0261】

実施例15 (化合物Oの合成)



化合物 O

アルゴン雰囲気下、200mLフラスコに、化合物 N (3.88g, 0.0053mol)、ピナコールジボラン (2.94g, 0.0116mol)、ジクロロビスジフェニルホスフィノフェロセンパラジウム (II) (0.258g, 0.00027mol)、ジフェニルホスフィノフェロセン (0.175g, 0.00027mol)、酢酸カリウム (3.10g, 0.0316mol) を仕込み、アルゴンガスでフラスコ内を置換した後、1,4-ジオキサン (脱水溶媒) (46.4g) を仕込み、100℃まで昇温し、100℃にて4時間保温した。室温まで放冷した後、n-ヘキサン (100mL) で希釈し、ラジオライトをプレコートしたろ過器で不溶物をろ別した。濃縮し、トルエンに溶媒置換した後、シリカゲルシヨートカラムに通液した。濃縮し、n-ヘキサンに溶媒置換した後に、活性炭 (5g) を加え、30分攪拌した後に、ラジオライトをプレコートしたろ過器で不溶物をろ別し、無色透明の液体を得た。濃縮乾固することにより、白色固体を得た。酢酸エチル (5.1g) を加え、60℃に加温することにより溶解させた後、室温まで放冷し、メタノール (40g) を攪拌下滴下することにより晶析し、ろ取、乾燥することにより化合物 O (2.04 g、収率55%) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

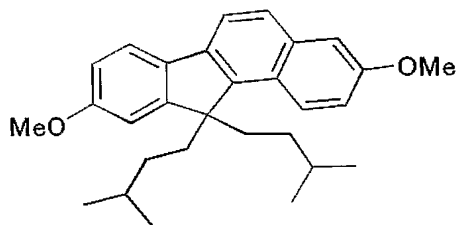
δ 0.22-0.43(m, 4H), 0.77(t, 3H), 0.83-1.22(m, 20H), 1.40(s, 24H), 2.20-2.40(m, 2H), 2.40-2.55(m, 2H), 7.76-7.95(m, 6H), 8.19(d, 1H), 8.47(s, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : M^+ 692

【0262】

合成例 6

(化合物 P の合成)



化合物 P

化合物 L の合成と同様の方法で、n-オクチルマグネシウムブロミドの代わりに、マグネシウムおよびイソアミルブロミドから通常の方法により調製した、イソアミルマグネシウムブロミドを用いて、化合物 J (30.0g, 0.0919mol) より合成し、化合物 P (18.2g, 収率47%) を白色固体として得た。

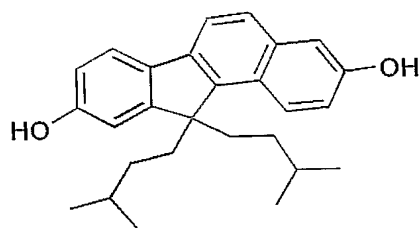
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.20-0.40(dt, 4H), 0.57(d, 6H, $J=7\text{Hz}$), 0.59(d, 6H, $J=7\text{Hz}$), 1.14-1.27(qq, 2H), 2.10-2.20(dt, 2H), 2.37-2.48(dt, 2H), 3.88(s, 3H), 3.93(s, 3H), 6.89-6.92(d, 1H), 6.95(s, 1H), 7.15-7.24(m, 2H), 7.60-7.63(d, 1H), 7.71-7.78(m, 2H), 8.05-8.08(d, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 417

【0263】

(化合物 Q の合成)



化合物 Q

化合物 M と同様の方法により、化合物 P (18.0g, 0.0430mol) より合成し、化合物 Q (15.2g, 収率90%) を白色固体として得た。

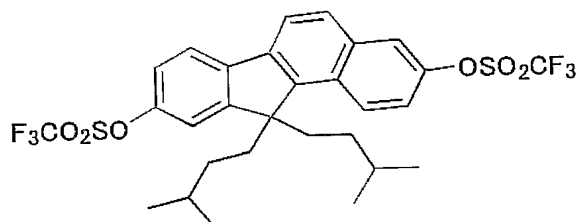
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/THF- d_8) :

δ 0.20-0.52(m, 4H), 0.53-0.78(m, 12H), 1.10-1.35(m, 2H), 2.10-2.23(m, 2H), 2.40-2.60(m, 2H), 6.73(d, 1H), 6.85(s, 1H), 7.05-7.20(m, 2H), 7.50-7.72(m, 3H), 8.08(d, 1H), 8.17(s, 1H), 8.43(s, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : $(\text{M}+\text{H})^+$ 389

【0264】

実施例 16 (化合物 R の合成)



化合物 R

化合物 N と同様の方法により、化合物 Q (15g, 0.0380mol) より合成し、化合物 R (21.6g, 収率87%) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

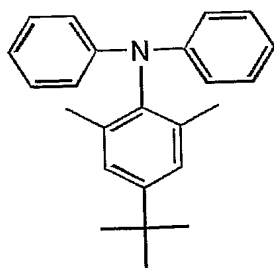
δ 0.19-0.27(m, 4H), 0.51-0.63(m, 12H), 1.16-1.30(m, 2H), 2.20-2.31(m, 2H), 2.40-2.51(m, 2H), 7.25-7.37(m, 2H), 7.47-7.52(d, 1H), 7.82-7.99(m, 4H), 8.24-8.28(d, 1H)

LC/MS(APPI(+)) : M^+ 652

【0265】

合成例 7 <化合物 T の合成>

(化合物 S の合成)



化合物 S

不活性雰囲気下で、300ml の 3 口フラスコに脱気した脱水トルエン 100ml を入れ、ジフェニルアミン 16.9g、1-ブロモ-4-tert-ブチル-2,6-ジメチルベンゼン 25.3g を加えた。

続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.92g、tert-ブトキシナトリウム 12.0g、を加えた後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン 1.01g を加えた。

出証特 2004-3120184

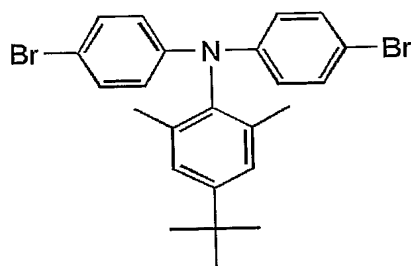
その後、100℃で7時間反応させた。

反応液を飽和食塩水にあげ、トルエン100mlで抽出した。トルエン層を希塩酸、飽和食塩水で洗浄後、溶媒を留去して黒色の固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム 9／1）で分離精製し、白色の固体30.1gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) : δ (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.0 [s, 6H]、6.8~7.3 [m, 10H]

【0266】

(化合物Tの合成)



化合物T

不活性雰囲気下で、1000mlの3つ口フラスコに脱水N,N-ジメチルホルムアミド333ml、ヘキサン166mlを入れ、上記のN,N-ジフェニル-N-(4-tert-butyl-2,6-ジメチルフェニル)-アミン29.7gを溶解した後、遮光および氷浴下でN-ブロモスクシンイミド33.6g / N,N-ジメチルホルムアミド溶液100mlを滴下し、一昼夜反応させた。

反応液を200mlまで減圧濃縮し、水1000mlに加え、析出した沈殿をろ過した。さらに得られた結晶をDMF／エタノールで2回再結晶して白色固体23.4gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) :

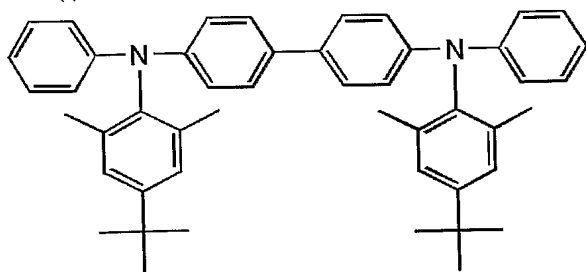
δ (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.0 [s, 6H]、6.8 [d, 2H]、7.1 [s, 2H]、7.3 [d, 2H]、

MS (APCI (+)) : M^+ 488

【0267】

合成例8 [化合物Vの合成]

(化合物Uの合成)



化合物U

不活性雰囲気下で、300mlの3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン1660mlを入れ、N,N'-ジフェニルベンジジン275.0g、1-ブロモ-4-tert-butyl-2,6-ジメチルベンゼン449.0gを加えた。

続いて トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム 7.48g、tert-butyltin trichloride 196.4g、を加えた後、トリ（tert-butyl）ホスフィン5.0gを加えた。その後、105℃で7時間反応させた。

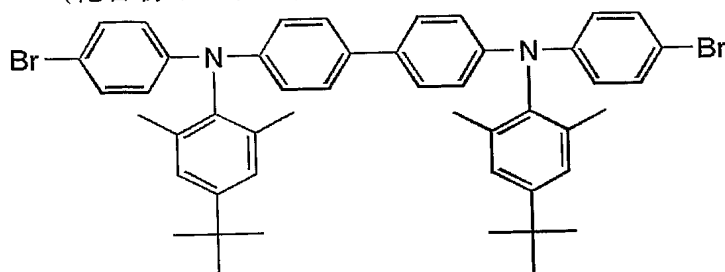
反応液にトルエン2000mlを加え、セライト濾過し、濾液を水1000mlで3回

洗浄した後、700 ml まで濃縮した。これにトルエン/メタノール (1:1) 溶液 1600 ml を加え、析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した。白色の固体 479.4 g を得た。

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 657.4

【0268】

(化合物Vの合成)



化合物V

不活性雰囲気下で、クロロホルム 4730 g に、上記N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン 472.8 g を溶解した後、遮光および氷浴下でN-ブロモスクシンイミド 281.8 g を12分割で1時間かけて仕込み、3時間反応させた。

クロロホルム 1439 ml を反応液に加え、濾過し、濾液のクロロホルム溶液を5%チオ硫酸ナトリウム 2159 ml で洗浄し、トルエンを溶媒留去して白色結晶を得た。得られた白色結晶をトルエン/エタノールで再結晶し、白色結晶 678.7 g を得た。

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 815.2

【0269】

実施例17 (高分子化合物13の合成)

化合物H 0.9 g と2,2'-ビピリジル 0.50 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン (脱水溶媒) 60 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.92 g を加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

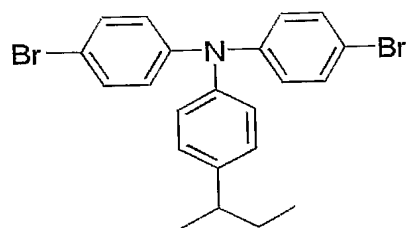
反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水 10 ml / メタノール 150 ml / イオン交換水 150 ml 混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を1規定塩酸で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体 0.08 g を得た。この重合体を高分子化合物13と呼ぶ。得られた高分子化合物13のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.4×10^5 であり、数平均分子量は、 7.3×10^4 であった。

【0270】

実施例18 (高分子化合物14の合成)

化合物H 0.58 g とN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 0.089 g とTPA 0.053 g と2,2'-ビピリジル 0.45 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。



TPA

これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）40 gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1，5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を0.8 gを加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。

なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール50 ml / イオン交換水50 ml 混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、トルエンに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をアルミナを充填したカラムを通し、精製した。次に、このトルエン溶液を1規定塩酸で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄した後、静置、分液、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液に、攪拌下、メタノールを加えることにより、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.16 gを得た。この重合体を高分子化合物14と呼ぶ。得られた高分子化合物14のポリスチレン換算重量平均分子量は、 1.5×10^5 であり、数平均分子量は、 2.9×10^4 であった。

【0271】

実施例19（高分子化合物15の合成）

化合物N1250 mg、化合物H1107 mg、2，2'-ビピリジル 1590 mgを脱水したテトラヒドロフラン102 mLに溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス（1，5-シクロオクタジエン）ニッケル（0） $\{Ni(COD)_2\}$ 2800 mg加え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水12 ml / メタノール102 ml / イオン交換水102 ml 混合溶液中に滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン102 mLに溶解させた。溶解後、ラヂオライト0.41 gを加えて30分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラム（アルミナ量10 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液に5.2%塩酸200 mLを加えて3時間攪拌した。攪拌後、水層を除去したのち、有機層に2.9%アンモニア水200 mLを加えて2時間攪拌し、水層を除去した。さらに有機層に水200 mLを加えて1時間攪拌し、水層を除去した。その後、有機層にメタノール100 mLを滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。

得られた重合体の収量は985 mgであった。この重合体を高分子化合物15と呼ぶ。得られた高分子化合物15のポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.5×10^5 であり、数平均分子量は、 9.6×10^4 であった。

【0272】

比較例1（高分子化合物16の合成）

不活性雰囲気下にて2，7-ジブプロモ-9，9-ジオクチルフルオレン（287 mg、0.523 mmol）、2，7-（9，9-ジオクチル）フルオレンジボロン酸エチレングリコール環状エステル（305 mg、0.575 mmol）、アリコート336（15 mg）をトルエン（4.3 g）に溶解させ、これに炭酸カリウム（231 mg、1.67 mmol）を約1 gの水溶液とし加えた。さらにテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0.39 mg、0.00034 mmol）を加え、20時間加熱還流した。続いてプロ

モベンゼン (11.5 mg) を加え、更に5時間加熱還流した。加熱完了後、反応マスをメタノール (40 ml) と 1 N 塩酸水 (2.2 ml) の混合液に滴下し、析出した沈殿を濾別した。得られた沈殿は、メタノールと水で洗浄し、減圧乾燥を行い、固形物を得た。つづいて固形物をトルエン 50 ml に溶解させ、シリカカラムで通液後、20 ml まで濃縮した。濃縮液をメタノールに滴下、析出した沈殿を濾別し、減圧乾燥を行い高分子化合物 16 を得た。収量 340 mg。

得られた高分子化合物 16 のポリスチレン換算の分子量は、 $M_n = 1.2 \times 10^3$ 、 $M_w = 3.2 \times 10^3$ であった。

【0273】

比較例 2 (高分子化合物 17 の合成)

2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレン 307 mg、N, N'-ビス (4-ブromofenyl) -N, N'-ビス (4-tert-butyl-2, 6-dimethylphenyl) -1, 4-フェニレンジアミン 52 mg、TPA 32 mg、2, 2'-ビピリジル 250 mg を脱水したテトラヒドロフラン 20 mL に溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$

440 mg 加え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 10 ml / メタノール 120 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液中に滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30 ml に溶解させた。1 N 塩酸 30 mL を加えて3時間攪拌した後、水層を除去した。次に有機層に4%アンモニア水 30 mL を加えて3時間攪拌した後に水層を除去した。つづいて有機層をメタノール 150 mL に滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 90 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム (アルミナ量 10 g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 200 mL に滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 170 mg であった。この重合体を高分子化合物 17 と呼ぶ。

得られた高分子化合物 17 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 3.2 \times 10^4$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 8.3 \times 10^4$ であった。

【0274】

実施例 20 (ガラス転移温度測定)

ガラス転移温度の測定は、DSC (DSC 2920、TA Instruments 製) により行なった。サンプルを 200℃で5分間保持した後、-50℃まで急冷して30分間保持した。30℃まで温度を上げた後、毎分5℃の昇温速度で300℃まで測定を行なった。

得られたガラス転移点を下表 2 に示す。本発明の高分子化合物 13、15 はガラス転移温度が高く、耐熱性に優れることがわかる。

【0275】

実施例 21 (蛍光特性評価)

蛍光特性の評価は、サンプルの 0.8 wt % トルエン溶液を調製し、石英上にスピンコートして高分子化合物の薄膜を形成することにより得た試料を、蛍光分光光度計 (JOBIN YVON-SPÉX 社製 Fluorolog) を用い、励起波長 350 nm で測定することにより行なった。薄膜での相対的な蛍光強度を得るために、水のラマン線の強度を標準に、波数プロットした蛍光スペクトルをスペクトル測定範囲で積分して、分光光度計 (Varian 社製 Cary 5 E) を用いて測定した、励起波長での吸光度で割り付けた値を求めた。下表 2 に得られた蛍光ピーク波長、および蛍光強度を示した。

【0276】

【表 2】

高分子化合物	ガラス転移温度 (°C)	蛍光ピーク 波長 (nm)	蛍光強度
高分子化合物 13 (実施例 17)	129	450	8.3
高分子化合物 15 (実施例 19)	129	450	5.3
高分子化合物 16 (比較例 1)	73	428	3.6
高分子化合物 14 (実施例 18)	167	467	—
高分子化合物 17 (比較例 2)	98	446	—

【0277】

実施例 22 (高分子化合物 18 の合成)

化合物 H 18621mg、化合物 V 10863mg、2, 2'-ビピリジル 18741mg を反応容器に仕込んだ後、あらかじめアルゴンガスでバブリングした、脱水テトラヒドロフラン 3600mL を加えた。窒素雰囲気下において 60℃ まで昇温し、この溶液にビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) を 33006mg 加え、3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水約 160mL / メタノール約 2400mL / イオン交換水約 2400mL 混合溶液中に滴下して約 1 時間攪拌した。析出した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を 3.5 時間減圧乾燥し、トルエン約 1500mL に溶解させた。溶解後、ラヂオライト約 230g を加えて 30 分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラム (アルミナ量 290g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液に 5.2%塩酸約 2900mL を加えて 3 時間攪拌した後、静置、分液し、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液を、約 4%アンモニア水やく 2900mL に加えて 2 時間攪拌し、水層を除去した。さらに有機層に水約 2900mL を加えて 1 時間攪拌し、水層を除去した。このトルエン溶液を、攪拌下、メタノール 3102mL に滴下して 30 分攪拌し、再沈精製した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体 20080mg を得た。この重合体を高分子化合物 18 と呼ぶ。得られた高分子化合物 18 のポリスチレン換算重量平均分子量は、 8.8×10^4 であり、数平均分子量は、 1.3×10^4 であった。

【0278】

実施例 23 (高分子化合物 19 の合成)

化合物 H 5249mg、化合物 V 3063mg、2, 2'-ビピリジル 5284mg を反応容器に仕込んだ後、あらかじめアルゴンガスでバブリングした、脱水テトラヒドロフラン 226mL を加えた。窒素雰囲気下において 60℃ まで昇温し、この溶液にビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) を 9305mg 加え、3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水 45mL / メタノール 226mL / イオン交換水 226mL 混合溶液中に滴下して約 1 時間攪拌した。析出した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を 2 時間減圧乾燥し、トルエン約 420mL に溶解させた。溶解後、ラヂオライト 66g を加えて 30 分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラム (アルミナ量 83g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液に 5.2%塩酸約 820mL を加えて 3 時間攪拌した後、静置、分液し、トルエン溶液を回収した。このトルエン溶液を、約 4%アンモニア水約 820mL に加えて 2 時間攪拌し、水層を除去した。さらに有機層に水約 820mL を加えて 1 時間攪拌し、水層を除去した。このトルエン溶液にメタノール約 170mL を加えて室温で 1 時間攪拌後、生じた不溶物を除去し、溶媒を留去した。残った固体にトルエン約 20mL を加えて溶解させ、メタノール約 130mL に滴下して 30 分攪拌し、再沈精製した。次に、精製した沈殿を回収し

、この沈殿を真空乾燥することにより、重合体 350 mg を得た。この重合体を高分子化合物 19 と呼ぶ。得られた高分子化合物 19 のポリスチレン換算重量平均分子量は、 9.3×10^3 であり、数平均分子量は、 6.4×10^3 であった。

【0279】

実施例 24 (高分子化合物 20 の合成)

化合物 H (22.0 g、37 mmol)、および 2, 2'-ビピリジル (15.5 g、100 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 720 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (27.3 g、100 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 130 mL / メタノール 2 L / イオン交換水 2 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1.2 L に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 2.5 L で 3 時間、4% アンモニア水 2.5 L で 2 時間、さらにイオン交換水 2.5 L で洗浄した。有機層にメタノール 500 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 1.2 L に溶解して、メタノール 3.5 L に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 11.45 g であった。この重合体を高分子化合物 20 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.9 \times 10^5$ 、 $M_w = 5.6 \times 10^5$ であった。

【0280】

実施例 25 (高分子化合物 21 の合成)

化合物 H (7.35 g、12.3 mmol)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) - N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) - 1, 4-フェニレンジアミン (0.19 g、0.25 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (5.28 g、33.9 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 450 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.3 g、33.9 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 90 mL / メタノール 450 mL / イオン交換水 450 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 700 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、4% アンモニア水 750 mL で 2 時間、さらにイオン交換水 750 mL で洗浄した。有機層にメタノール 150 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 300 mL に溶解して、メタノール 600 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.7 g であった。この重合体を高分子化合物 21 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 6.6 \times 10^5$ であった。

【0281】

実施例 26 (高分子化合物 22 の合成)

化合物 H (4.5 g、7.5 mmol)、N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) - N, N'-ビス (4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) - 1, 4-フェニレンジアミン (0.62 g、0.83 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (3.52 g、22.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 210 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (6.2 g、22.6 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 30 mL / メタノール 600 mL / イオン交換水 600 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧

乾燥し、その後、トルエン 450 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水 500 mL で 3 時間、4%アンモニア水 500 mL で 2 時間、さらにイオン交換水 500 mL で洗浄した。有機層にメタノール 100 mL を滴下して 1 時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン 250 mL に溶解して、メタノール 750 mL に滴下して 1 時間攪拌し、ろ過して 2 時間減圧乾燥した。収量は 4.6 g であった。この重合体を高分子化合物 22 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.2 \times 10^5$ 、 $M_w = 3.9 \times 10^5$ であった。

【0282】

実施例 27

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 20 を 67 重量%、高分子化合物 5 を 33 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板上に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer 製、Baytron P AI 4083)の懸濁液を 0.2 μ m メンブランフィルターで濾過した液を用いて、スピコートにより 70 nm の厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で 200°C、10 分間乾燥した。次に、上記で得たトルエン溶液を用いて、スピコートにより 1500 rpm の回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約 70 nm であった。さらに、これを減圧下 80°C で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 4 nm 蒸着し、陰極としてカルシウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 80 nm 蒸着して EL 素子を作製した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa 以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 475 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得られた EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2620 cd/m²、輝度半減時間が 41 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 1760 時間となった。

【0283】

実施例 28

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 21 を 71 重量%、高分子化合物 5 を 29 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 475 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得た EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2930 cd/m²、輝度半減時間が 30 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 1610 時間となった。

【0284】

実施例 37

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 22 をトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

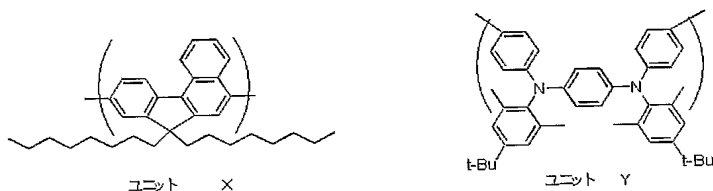
上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 475 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

(寿命測定)

上記で得られた EL 素子を 100 mA/cm² の定電流で駆動し、輝度の時間変化を測定したところ、該素子は初期輝度が 2750 cd/m²、輝度半減時間が 19 時間であった。これを輝度-寿命の加速係数が 2 乗であると仮定して、初期輝度 400 cd/m² の値に換算したところ、半減寿命は 900 時間となった。

【表 3】

表3	ポリマー-1	ポリマー-2	混合比	系内モノマー組成比 X:Y	初期輝度 (cd/m ²)	輝度半減寿命 (h)	400cd/m ² 換算寿命 (h)
実施例 27	高分子化合物 20	高分子化合物 5	67:33	90:10	2620	41	1752
実施例 28	高分子化合物 21	高分子化合物 5	71:29	90:10	2930	30	1610
実施例 37	高分子化合物 22			90:10	2750	19	914



【0285】

実施例 29 (高分子化合物 23 の合成)

化合物 H (10.7 g、18 mmol)、および 2, 2'-ビピリジル (7.59 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 840 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) {Ni(COD)₂} (13.4 g、48.6 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 60 mL / メタノール 1.3 L / イオン交換水 1.3 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1 L に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 1 L で 3 時間、4% アンモニア水 1 L で 2 時間、さらにイオン交換水 1 L で洗浄した。有機層をメタノール 2 L に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 17.35 g であった。この重合体を高分子化合物 23 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 7.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 4.9 \times 10^5$ であった。

【0286】

実施例 30 (高分子化合物 24 の合成)

化合物 H (15.5 g、25.9 mmol)、上記で合成した N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジン (9.05 g、11.1 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (15.6 g、100 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1.2 L に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) {Ni(COD)₂} (27.5 g、100 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 70 mL / メタノール 1.2 L / イオン交換水 1.2 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1 L に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 1 L で 3 時間、4% アンモニア水 1 L で 2 時間、さらにイオン交換

水 1 L で洗浄した。有機層をメタノール 2 L に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 17.45 g であった。この重合体を高分子化合物 24 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.0 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.5 \times 10^5$ であった。

【0287】

実施例 31 (高分子化合物 25 の合成)

化合物 H (0.5 g、0.84 mmol)、上記で合成した N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (0.076 g、0.093 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (0.35 g、2.2 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 70 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (0.61 g、2.2 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25℃)まで冷却し、25%アンモニア水 3 mL / メタノール 70 mL / イオン交換水 70 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 70 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2%塩酸水 60 mL で 3 時間、4%アンモニア水 60 mL で 2 時間、さらにイオン交換水 60 mL で洗浄した。有機層をメタノール 120 mL に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。収量は 0.87 g であった。この重合体を高分子化合物 25 と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 4.5 \times 10^4$ 、 $M_w = 9.8 \times 10^4$ であった。

【0288】

実施例 32

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 23 を 6.7 重量%、高分子化合物 24 を 3.3 重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 470 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は 2.9 V から発光開始が見られ、最大発光効率 は 3.12 cd/A であった。

【0289】

実施例 38

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 25 をトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

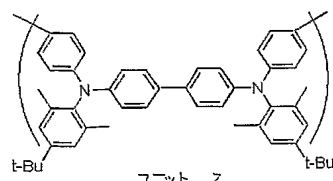
上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 460 nm にピークを有する EL 発光が得られた。EL 発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は 3.2 V から発光開始が見られ、最大発光効率 は 0.66 cd/A であった。

【0290】

【表 4】

表 4

	ポリマー-1	ポリマー-2	混合比	系内モノマー組成比 X:Z	最高輝度 (cd/A)
実施例 32	高分子化合物 23	高分子化合物 24	67:33	90:10	3.12
実施例 38	高分子化合物 25			90:10	0.66



【0291】

実施例 33 (高分子化合物 26 の合成)

化合物 H (10.6 g、17.6 mmol)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (0.29 g、0.36 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (7.6 g、48.6 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1100 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (13.4 g、48.6 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 65 mL / メタノール 1100 mL / イオン交換水 1100 mL 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 550 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 約 550 mL で 3 時間、4% アンモニア水 約 550 mL で 2 時間、さらにイオン交換水 約 550 mL で洗浄した。有機層をメタノール 約 550 mL に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 6.3 g であった。この重合体を高分子化合物 26 と呼ぶ。ポリスチレン換算重量平均分子量は、 4.2×10^5 であり、数平均分子量は、 6.6×10^4 であった。

【0292】

実施例 34 (高分子化合物 27 の合成)

化合物 H (13.8 g、23.1 mmol)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (8.07 g、9.9 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (13.9 g、89.1 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 1100 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を 60℃ まで昇温し、60℃ でビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (24.5 g、89.1 mmol) 加え、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25% アンモニア水 120 mL / メタノール 2.4 L / イオン交換水 2.4 L 混合溶液中に滴下して攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 1 L に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、トルエン層を、5.2% 塩酸水 2 L で 3 時間、4% アンモニア水 2 L で 2 時間、さらにイオン交換水 2 L で洗浄した。有機層をメタノール 3 L に滴下して 30 分攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 13.36 g であった。この重合体を高分子化合物 27 と呼ぶ。ポリスチレン換算重量平均分子量は、 2.3×10^4 であり、数平均分子量は、 3.6×10^5 であった。

【0293】

実施例 35

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物 23 を 50 重量%、高分子化合物 24 を 50 重量% の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度 1.3 重量% のトルエン溶液を作製した。

(EL 素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例 27 と同様の方法によって EL 素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から 460 nm にピークを有する EL

発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は2.7 Vから発光開始が見られ、最大発光効率 1.80 cd/A であった。

【0294】

実施例 36

(溶液の調整)

上記で得た高分子化合物26を53重量%、高分子化合物27を47重量%の比率でトルエンに溶解し、ポリマー濃度1.3重量%のトルエン溶液を作製した。

(EL素子の作製)

上記で得たトルエン溶液を用い、実施例27と同様の方法によってEL素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から470 nmにピークを有するEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また該素子は3.8 Vから発光開始が見られ、最大発光効率 1.02 cd/A であった。

【0295】

【表 5】

表5

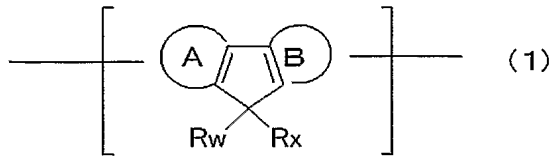
	ポリマー1	ポリマー2	混合比 X:Z	系内モノマー組成比	最高輝度 (cd/A)
				X:Z	
実施例35	高分子化合物23	高分子化合物24	50:50	85:15	1.81
実施例36	高分子化合物26	高分子化合物27	53:47	85:15	1.02
実施例38	高分子化合物25			90:10	0.66

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 発光材料や電荷輸送材料として有用で、耐熱性、蛍光強度等に優れた高分子化合物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物。



〔式中、A環およびB環はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表すが、A環における芳香族炭化水素環とB環における芳香族炭化水素環とは互いに異なる環構造の芳香族炭化水素環であり、2つの結合手はそれぞれA環および/またはB環上に存在し、RwおよびRxはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基等を表し、RwとRxはそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-321803
受付番号	50401890256
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 16 年 11 月 11 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	東京都中央区新川二丁目 27 番 1 号
【氏名又は名称】	住友化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

特願 2 0 0 4 - 3 2 1 8 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号

氏 名 住友化学株式会社